UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. SA45
Accession no. 35,481

LIBRARY
UNIVERSITY

[illegible]

LIBRARY
UNIVERSITY

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. E. Baur-München, Prof. Dr. Bodländer-Braunschweig, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg i. B., Dr. V. Grosel-Braunschweig, Prof. Dr. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur, Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van't Hoff-Berlin, Prof. Freih. v. Jüptner-Wien, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Dr. H. Mennicke-Höchst a/M., Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Dr. G. Rohde-München, Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. Vongerichten-Jena, Dr. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

VIII. BAND.

MIT 7 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1903.

238
92-4

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch, Würzburg 1

Ueber die Laktone. Von Edv. Hjelt, Professor an der Universität zu Helsingfors 83

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg, Breslau 147

Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter, Charlottenburg 257

Die Santoningruppe. Von Privatdozent Dr. E. Wedekind, Tübingen . . 303

Chemische Verwandtschaftslehre. Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit. Von Dr. W. Herz, Privatdozent der Chemie an der Universität Breslau 349

Die Nitrosoverbindungen. Von Dr. Julius Schmidt, Privatdozent an der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart 409

Ueber Racemie. Von A. Ladenburg, Breslau. Mit 1 Abbildung . . . 449

Von den Hydraten in wässeriger Lösung. Von Dr. Emil Baur, Privatdozent a. d. technischen Hochschule zu München. Mit 6 Abbildungen 466

35481

Die Diazoverbindungen.

Von

Prof. Dr. A. Hantzsch, Würzburg.

Vorwort.

Nach Ansicht des Verfassers ist der Zeitpunkt gekommen, die Chemie der Diazoverbindungen einheitlich und übersichtlich zusammenzufassen. Dass dies im Sinne der von ihm vertretenen Anschauungen geschieht, und dass im vorliegenden Artikel die „Stereochemie der Diazokörper" in den Vordergrund tritt, wird man wohl begreiflich finden, da das Gesamtverhalten der Diazokörper sich nur unter diesem Gesichtspunkte befriedigend durch Formelbilder veranschaulichen lässt und somit nach Ueberzeugung des Autors die Konstitution und Konfiguration dieser proteusartigen Körperklasse gegenwärtig mit derselben (relativen, nicht absoluten) Sicherheit bewiesen ist, mit der sich die Konstitution chemischer Verbindungen überhaupt beweisen lässt. Entgegengesetzte Anschauungen sind, soweit es sich mit ihrer, allerdings fast der Labilität des Diazokomplexes vergleichbaren Veränderlichkeit vereinbaren liess, berücksichtigt worden. Und obgleich hierbei auch der Nachweis ihrer Unhaltbarkeit für erforderlich gehalten wurde, so sei doch gern anerkannt, dass die Kritik in einigen Fällen mit Recht eine bessere experimentelle Begründung der Stereochemie der Diazokörper gefordert hat, und dass diese letztere dadurch sogar, wenigstens indirekt, gefördert worden ist.

Sachlich sei hervorgehoben, dass die Stereochemie der Diazokörper ein wesentliches Kapitel der „Stereochemie des Stickstoffs" bildet; ferner, dass die Ermittelung der Natur der Diazokörper insofern ein neues Problem darstellt, als zum erstenmal ein tautomerer anorganischer Atomkomplex in verschiedenen isomeren Zuständen isoliert oder wenigstens nachgewiesen worden ist; denn in den Diazobenzolverbindungen $C_6H_5.N_2X$ sind nur die anorganischen Bestandteile (N_2X) veränderlich und erzeugen durch ihre

verschiedene Gruppierung teils Basen, teils Säuren, teils Salze, teils indifferente Stoffe, sowie schliesslich auch jene merkwürdigen Isomerien, die bekanntlich den Anstoss zur Begründung der Stereochemie der „Doppelstickstoffverbindungen“ gegeben haben.

Die experimentelle Behandlung dieses Problems hat evident gezeigt, dass Fragen nach der Konstitution und Konfiguration tautomerer anorganischer Atomkomplexe nicht allein auf dem früher fast ausschliesslich betretenen rein chemischen Wege der Synthese und Analyse gelöst werden können, sondern nur unter gleichzeitiger Anwendung physikochemischer Methoden und der inzwischen (aber früher noch nicht) allgemein anerkannten modernen physikochemischen Theorien. So ist es namentlich erst mit Hilfe der Dissociationstheorie gelungen, gewisse Stoffe, die als solche nicht isoliert werden können, doch mit aller Sicherheit in Lösungen, sei es als stabile Zustände, sei es als labile, sich spontan umwandelnde Uebergangsformen, und damit auch die bisweilen fehlende direkte Isomerie dennoch indirekt nachzuweisen. Da die Beweiskraft derartiger Argumente anfangs teils nicht beachtet, teils bestritten worden ist, wird dieser Standpunkt im folgenden mehr betont werden, als die Fülle der positiven Thatsachen, die als empirisches Allgemeingut bereits in die Lehrbücher übergegangen sind.

Diazoverbindungen im weitesten Sinne des Wortes sind Körper mit zwei mehrfach gebundenen Stickstoffatomen, die einerseits von dem einfachsten, ringförmigen Diazomethan $CH_2 \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ begrenzt werden und andererseits, vermittelst der grössten und wichtigsten Gruppe der offenen Diazobenzolverbindungen $Ar.N_2X$ (Ar = aromatisches Radikal) in die echten Azokörper $Ar.N:N.R$, vom Typus des Azobenzols ohne scharfe Grenze übergehen.

Die Nomenklatur dieser vielgestaltigen Körpergruppe sollte eigentlich ihrer verschiedenen Konstitution möglichst genau Ausdruck verleihen. Deshalb können als wirkliche „Diazoverbindungen“ streng genommen nur die Verbindungen vom Typus des Diazomethans gelten, in denen zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind. Die salzähnlichen Verbindungen vom Ammoniumtypus $\begin{matrix} Ar \\ \diagdown \\ N \equiv \end{matrix} N.X$ werden Diazoniumverbindungen genannt; alle übrigen Gruppen vom

Typus Ar.N:N.X wären rationell als Azokörper zu bezeichnen; doch ist gerade deren Bezeichnung als Diazokörper so allgemein üblich und verbreitet, dass sie auch hier meist beibehalten werden wird.

Uebersicht über die Diazoverbindungen.

Teilt man die Diazokörper in erster Linie nach ihrer empirischen Zusammensetzung und erst in zweiter Linie nach ihrem Verhalten ein, so kann man unterscheiden:

A. Offene Diazokörper von der Form $R.N_2X$.

Vorwiegend Benzolderivate $Ar.N_2X$ (Ar = aromatisches Radikal); seltener Derivate heterocyklischer Ringe; noch seltener der aliphatischen Reihe oder den anorganischen Verbindungen zugehörig.

Die Diazobenzolderivate gliedern sich in:

I. Halogenverbindungen.

1. Diazohaloïde ArN_2. (Fl, Cl, Br, J).
2. Diazotrihaloïde ArN_2X_3. (X = Cl, Br, J).

II. Sauerstoffverbindungen.

3. Diazosalze von Sauerstoffsäuren $ArN_2.OX$.
4. Diazohydrate (Azohydrate) ArN_2OH (und Pseudodiazohydrate oder primäre Nitrosamine).
5. Diazotate (Azotate) $ArN_2.OMe$.
6. Diazooxyde (Azooxyde) $(ArN_2)_2O$.
7. Diazoäther (Azoäther) $ArN_2.OAlk$.
8. Sogenannte Diazophenole (eigentlich unter B. gehörig).

III. Schwefelverbindungen.

9. Diazo-(Azo-)Sulfhydrate, Sulfide, Polysulfide u. a. $ArN_2.SH$, $(ArN_2)_2S$, $(ArN_2)_2S_2$ u. a.
10. Diazosulfonsäuren (Azosulfonsäuren) und deren Salze $ArN_2.SO_3H(Me)$.
11. Diazosulfone (Azosulfone) $ArN_2.SO_2Ar$.
12. Diazorhodanide $ArN_2.SCN$.

IV. Stickstoffverbindungen.

13. Sogenannte Diazoaminoverbindungen (Benzol-Azoanilide) $ArN_2.NHR$; $ArN_2.NR_1R_2$.
14. Sogenannte Diazoxyaminoverbindungen $ArN_2.N(OH).Ar$.
15. Diazohydrazide $ArN_2.N(NH_2)Ar$.
16. Bisdiazoaminoverbindungen $ArN_2.NH.N_2Ar$; $ArN_2.NR.N_2Ar$.
17. Octazone $ArN_2.NAr.N_2.NAr.N_2Ar$.

V. Kohlenstoffverbindungen; eigentliche Azokörper.

18. Diazocyanide (Azocyanide) $ArN_2.CN$.

19. Diazo-(Azo-)Karbonsäurederivate $ArN_2.COOMe$, $ArN_2.CONH_2$ u. s. w.

20. Diazoketone (Azoketone) $ArN_2.COC_6H_3$ und sogenannte gemischte Azokörper $ArN_2.Alk$.

21. Azobenzolderivate $Ar.N_2.Ar$.

B. Ringförmige Diazokörper von der Form $R''\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$, vorwiegend der aliphatischen Reihe zugehörig.

I. Mit dreigliedrigen Ringen.

1. Diazomethanderivate $RCH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ (fette Diazokörper und sogenannte Triazolene; Diazophenole).

2. Isodiazomethanderivate $RC\begin{matrix}NH(Me)\\ |\\ N\end{matrix}$.

3. Sogenannte Diazoimide $RN\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$.

II. Mit mehrgliedrigen Ringen.

4. Mit Fünfringen. Innere Diazoanhydride von der Form

$$\begin{matrix}-C-N=N-\\ \|\\ -C.(O,S,NH)-\end{matrix}\!\!>.$$

5. Mit Sechsringen. Bisdiazomethanverbindungen von der Form $C<\begin{matrix}N=N\\ N=N\end{matrix}>C$.

Konstitution der Diazoverbindungen.

Während die Konstitution der ringförmigen Diazokörper von jeher durch die obigen Formeln ausgedrückt worden ist, sind die Ansichten über die Konstitution der offenen Diazokörper, entsprechend der sehr mannigfaltigen Funktion des Diazobenzols als Base, Säure und indifferenter Komplex, sehr stark variiert und ebenso lebhaft diskutiert worden. Es soll nun gezeigt werden, dass in den Diazobenzol-

verbindungen ArN_2X, je nach der verschiedenen Konstitution und Konfiguration des anorganischen Komplexes N_2X, folgende Klassen zu unterscheiden sind, deren Existenz vorwiegend durch den chemischen Charakter der variablen Gruppe X bedingt wird.

I. Verbindungen von der Strukturformel $Ar.\overset{\cdots}{N}.X$; Diazoniumsalze vom Charakter der Ammoniumsalze.

II. Verbindungen von der Strukturformel $Ar.N{:}N.X$; Diazoverbindungen von azoähnlichem Charakter; eigentlich rationeller direkt als Azoverbindungen zu bezeichnen. Bisweilen in zwei Stereoisomeren bestehend.

1. Verbindungen von der Stereoformel $\begin{matrix} Ar.N \\ X.\overset{\cdots}{N} \end{matrix}$; Syndiazokörper (sogenannte normale Diazokörper). Primäre, labile Formen.

2. Verbindungen von der Stereoformel $\begin{matrix} Ar.N \\ \overset{\cdots}{N}.X \end{matrix}$; Antidiazokörper (sogenannte Isodiazokörper der Benzolreihe). Sekundäre, stabile Formen.

Historisches. Die Diazokörper sind als Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminoverbindungen der Benzolreihe von Peter Griess[1]) entdeckt worden. Derselbe lehrte bereits Diazoverbindungen sowohl mit Säuren, als auch mit starken Basen, endlich auch mit indifferenten Stoffen (z. B. Diazoaminokörper) kennen; er fasste alle diese Gruppen als Verbindungen des Diazobenzols $C_6H_4N_2$ auf, also eines Benzols, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind, und formulierte dementsprechend folgendermassen:

$C_6H_4N_2, HX$	$C_6H_4N_2, MeOH$	$C_6H_4N_2, C_6H_5NH_2$
Säuresalze	Metallsalze	Diazoaminobenzol

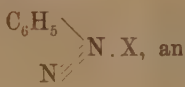
Diese dualistische Auffassung der Diazoverbindungen wich jedoch bald einer anderen. Kekulé bewies, dass dieselben nicht nur vier, sondern noch fünf substituierbare, am Benzolrest haftende Wasserstoffatome besitzen, und ersetzte danach die obigen Formeln durch die folgenden:

$C_6H_5.N_2.X$ $\quad$ $C_6H_5.N_2.OK$ $\quad$ $C_6H_5.N_2.NHC_6H_5$

---

[1]) Ann. Chem. **121**, 257; **137**, 39.

Ferner wurde zuerst von Blomstrand, sodann von Erlenmeyer und Strecker auf die Analogie zwischen den Säuresalzen des Diazobenzols und den Ammoniumsalzen hingewiesen und deshalb diesen Diazobenzolsalzen bereits eine Formel mit fünfwertigem Stickstoff erteilt:



$$C_6H_5 \diagdown \atop N \diagup \!\!\!\

kalium umlagerte. Da dasselbe durch Jodmethyl in Methylphenylnitrosamin $C_6H_5.NCH_3.NO$ übergeht, und da schon vorher v. Pechmann[1]) aus Diazosalzen durch Benzoylchlorid in alkalischer Lösung benzoylierte Nitrosamine $Ar.N(COC_6H_5).NO$ erhalten hatte, wurde das Isosalz auf Grund dieser rein chemischen Reaktionen als Phenylnitrosaminkalium $C_6H_5.NK.NO$ angesehen. Bamberger[2]), der kurz darauf das Isodiazonaphtalinsalz, allerdings nicht auch das isomere normale Salz, isolierte, schloss sich der Auffassung der Isodiazosalze als Nitrosaminsalze an.

Einen prinzipiell verschiedenen Standpunkt nahm Hantzsch[3]) ein. In seiner Abhandlung „über Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper" wird betont, dass die Alkylierung als Methode zur Konstitutionsbestimmung unzuverlässig ist, und dass aus dem Gesamtverhalten der Isodiazotate nur die Tautomerie ihrer Wasserstoffverbindungen im Sinne der Formeln $Ar.N:N.OH$ und $Ar.NH.NO$, nicht aber der Beweis für eine dieser Formeln hervorgeht; auch werden gegen die Auffassung der isomeren Diazotate

$C_6H_5.N:N.OMe$	$C_6H_5.NMe.NO$
Normales Diazotat	Isodiazotat

also gegen die Existenz „strukturisomerer Alkalisalze" bezw. der daraus zu folgernden „strukturisomeren Ionen" allgemeine Bedenken geltend gemacht. Gleichzeitig wurde eine neue Diazoisomerie durch Entdeckung zweier Reihen von diazosulfonsauren Salzen $Ar.N_2.SO_3Me$ (und angeblich auch von Diazoaminokörpern, s. u.) aufgefunden; die eine Reihe umfasst die primär gebildeten, labilen, direkt kuppelnden Formen, gleicht also den Normaldiazotaten; die andere Reihe umfasst die sekundär (durch Umlagerung) erzeugten, stabilen, nicht kuppelnden Formen. Da keines dieser neuen Diazoisomeren auf den Nitrosamintypus bezogen werden kann, so sind nach Hantzsch auch die Isodiazotate nicht als Nitrosaminderivate zu formulieren.

Dafür wird von ihm auf die Analogie zwischen den Oximen bezw. den Oximsalzen und den isomeren Diazosalzen hingewiesen; letztere können aus ersteren durch Substitution von $(CH)'''$ durch $(N)'''$ abgeleitet werden:

$R.(CH):N.OMe$	$R.(N):N.OMe$
Oximsalz	Diazosalz.

[1]) Berl. Ber. **25**, 3505; **27**, 651.
[2]) Berl. Ber. **27**, 679.
[3]) Berl. Ber. **27**, 1701.

Daraus wird endlich geschlossen: Gleich wie die isomeren Oxime nach Hantzsch und A. Werner strukturidentisch und stereoisomer sind, so sind auch die isomeren Diazotate und Diazosulfonate strukturidentisch gemäss den Formeln $Ar.N:N.(OMe, SO_3K)$, und stereoisomer gemäss den Formeln

$$\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ (SO_3Me.OMe).N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ N.(OMe, SO_3Me) \end{matrix}$$

Die stereoisomeren Diazokörper bilden danach das dritte und letzte Glied der geometrisch isomeren Verbindungen mit Doppelbindung zweier mehrwertiger (Kohlen- und Stickstoff-)Atome, die sich auseinander durch wiederholte Substitution von $(CH)'''$ durch N''' ableiten lassen; sie existieren danach in einer labileren Cis- oder Synkonfiguration und einer stabileren Trans- oder Antikonfiguration.

Doppelkohlenstoffverbindungen	Kohlenstickstoffverbindungen	Doppelstickstoffverbindungen
$R_1.CH:CHR_2$ (Aethylenderivate)	$R_1.CH:N.R_2$ (Oxime, Hydrazone)	$R_1.N:N.R_2$ (Diazokörper)
1. $\begin{matrix} R_1—C—H \\ \| \\ R_2—C—H \end{matrix}$ Cisreihe	1. $\begin{matrix} R_1—C—H \\ \| \\ R_2—N \end{matrix}$ Synreihe	1. $\begin{matrix} R_1—N \\ \| \\ R_2—N \end{matrix}$ Synreihe
2. $\begin{matrix} R_1—C—H \\ \| \\ H—C—R_2 \end{matrix}$ Transreihe	2. $\begin{matrix} R_1—C—H \\ \| \\ N—R_2 \end{matrix}$ Antireihe	2. $\begin{matrix} R_1—N \\ \| \\ N—R_2 \end{matrix}$ Antireihe

Die Konfiguration der isomeren Diazoverbindungen wird nach demselben Prinzipe wie die der beiden anderen Gruppen bestimmt. Die Synformen sind hiernach weniger symmetrisch als die Antiformen, sie sind von grösserem Energieinhalt, also reaktionsfähiger (daher auch direkt kuppelnd); sie besitzen ferner die bei der typischen Diazospaltung $Ar.N_2.X \rightarrow ArX + N_2$ gemeinsam austretenden Gruppen Ar und X in Nachbarstellung; sie reagieren deshalb direkt bei dieser sterisch so zu formulierenden Zersetzung:

$$\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ X.N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Ar \\ | \\ X \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

und können sich auch, bei geeigneter Natur der Substituten Ar und X, direkt intramolekular anhydrisieren.

Diese Eigenschaften werden für die sogenannten normalen Diazoverbindungen in Anspruch genommen; sie werden also als Syndiazokörper (Ciskörper) betrachtet. Der Mangel oder die geringere Neigung, die entsprechenden Reaktionen einzugehen, sind den Isodiazokörpern eigen, die deshalb als Antidiazokörper aufgefasst werden. Die Nitrosamine werden nur für die tautomeren Nebenformen der Isoantidiazohydrate erklärt:

$$\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ N.OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Ar.NH \\ | \\ NO \end{matrix}.$$

Diese Arbeit rief eine Gegenkritik Bambergers[1]) hervor; es wird nachgewiesen, dass die angeblichen normalen Diazoaminokörper thatsächlich Bisdiazoaminokörper sind; es wird ferner das Syndiazosulfonat $Ar.N_2.SO_3K$ auf Grund rein chemischer (Sulfit-)Reaktionen als Diazobenzolkaliumsulfit $ArN_2.O.SO.OK$ gedeutet und damit die Parallele zwischen den beiden noch bestehenden isomeren Gruppen ArN_2OK und ArN_2SO_3K ebenso wie die Parallele zwischen isomeren Diazokörpern und isomeren Oximen nicht zugegeben, sondern die Annahme stereoisomerer Diazokörper als unbegründet zurückgewiesen. Dem entgegen wird von Hantzsch[2]) nachgewiesen, dass die letzterwähnte Sulfitformel nicht richtig sein kann, da das labile Salz gleich dem stabilen in wässeriger Lösung nur in zwei Ionen ArN_2SO_3 und K zerfällt, und dass das Ion ArN_2SO_3 gleich dem des stabilen Salzes farbig ist, also die Azostruktur $Ar.N{:}N.SO_3$ besitzt; die angeblichen Sulfitreaktionen beweisen nur, dass das normale Salz, analog dem Quecksilbersulfonat $Hg(SO_3K)_2$, leicht unter Abspaltung von schwefeliger Säure zerfällt.

Eine weitere Kontroverse bestand bezüglich der durch v. Pechmann[3]) entdeckten, von Bamberger[4]) genauer untersuchten Diazoäther $ArN_2.OCH_3$. Diese nur in einer Form bekannten Sauerstoffäther, die nach sterischer Auffassung der Diazoisomerie sowohl der normalen = Synreihe als auch der Iso = Antireihe zugehören könnten, werden von Hantzsch[5]) als Antiverbindungen betrachtet; wenn dagegen die Isodiazotate Nitrosaminderivate wären, könnten natürlich die Diazo-

[1]) Berl. Ber. **27**, 2582, 2596.
[2]) Berl. Ber. **27**, 2099, 3527.
[3]) Berl. Ber. **27**, 672.
[4]) Berl. Ber. **28**, 227.
[5]) Berl. Ber. **27**, 2968.

äther keine Isodiazokörper sein. So wies Bamberger[1]) diese leicht kuppelnden Diazoäther anfangs der normalen Reihe zu, wobei jedoch der Farbstoffbildung aus Diazoäthern eine (wie sich später zeigte) zu grosse Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung namentlich bei fehlender Isomerie zugemessen wurde[2]). Noch verwickelter wurde anscheinend die Diskussion über die Isodiazotate und Isodiazohydrate. Denn während Bamberger die anfangs von ihm bekämpfte Hydroxylformel durch die von ihm aufgefundene Synthese aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin[3]) ($ArNO + H_2NOH = ArN_2OH + H_2O$) auch für die freien Wasserstoffverbindungen bewiesen haben wollte, betonte Hantzsch demgegenüber wieder die Unmöglichkeit, die Konstitution tautomerer Körper auf rein chemischem Wege zu bestimmen, und bewies später[4]) auf elektrochemischem Wege, dass zwar die Metallsalze nach wie vor der Formel Ar.N:N.OMe, die Wasserstoffverbindungen aber in wässeriger Lösung der Formel Ar.NH.NO entsprechen, also Pseudosäuren sind. Zum völligen Abschluss ist diese Frage jedoch erst durch den Nachweis gelangt[5]), dass diese tautomeren Wasserstoffverbindungen ArN_2OH bisweilen in beiden Isomeren, als Diazohydrate und als Nitrosamine isolierbar sind. Man kennt also danach:

Ar.N	Ar.N	Ar.NH
N.OMe	N.OH	NO
Antidiazotate	Antidiazohydrate	primäre Nitrosamine.

Inzwischen hatte Bamberger seine ursprünglichen Ansichten nicht nur über die Natur der Diazoäther (und der Diazooxyde), sondern auch über die Isomerie der Diazotate und Diazosulfonate zwar aufgegeben, gleichzeitig aber gegenüber der Stereoisomerie der Diazokörper wiederum eine andere Art von Strukturisomerie befürwortet[6]). Es wird von ihm die mit Unrecht allseitig unbeachtet gebliebene Blomstrandsche Ammoniumsalzformel der Säuresalze des Diazobenzols $C_6H_5{-}\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{N}}.X$ wieder eingeführt, aber, was wohl zu bemerken ist, gleichzeitig auch zur Erklärung der neuen Diazoisomeren benutzt. Letztere sollten danach strukturisomer (also nicht stereoisomer) sein gemäss

[1]) Berl. Ber. **27**, 3412; **28**, 225.
[2]) Berl. Ber. **28**, 749.
[3]) Berl. Ber. **28**, 1218.
[4]) Berl. Ber. **32**, 1703.
[5]) Hantzsch u. W. Pohl, Berl. Ber. **35**, Ferienheft.
[6]) Berl. Ber. **28**, 444.

den — für die Sulfonate übrigens zuerst von V. Meyer und Jacobson[1]) vorgeschlagenen — Formeln:

$C_6H_5 . \underset{\cdots}{\underset{\cdots}{N}} . (OMe, SO_3Me)$ $\qquad$ $C_6H_5 . N : N . (OMe, SO_3Me)$

Phenylazoniumverbindungen Normale Diazokörper — Phenylazoverbindungen Isodiazokörper.

Hiermit wird natürlich die Sulfitformel der normalen Diazosulfonate und die Nitrosaminformel der Isodiazotate fallen gelassen; auch könnten die Diazoäther nunmehr Isoverbindungen sein, was jetzt auch von Bamberger für wahrscheinlich gehalten wird.

Nachdem weiter von Hantzsch[2]) in den Diazocyaniden noch eine dritte Gruppe isomerer Diazoverbindungen entdeckt worden war, deren zwei isomere Reihen wegen ihrer grossen Aehnlichkeit als stereoisomere Syndiazocyanide und Antidiazocyanide

$$\underset{CN . \underset{\cdots}{N}}{Ar . N} \quad \text{und} \quad \underset{\underset{\cdots}{N} . CN}{Ar . N}$$

aufgefasst werden, wird von ihm[3]) fast gleichzeitig mit Bamberger ebenfalls die Blomstrandsche Formel für die Diazohaloide wieder erwogen; doch wird die (modifiziert auch jetzt noch giltige) Ansicht bevorzugt, dass dieselben in fester Form Synkörper seien $\underset{X . \underset{\cdots}{N}}{Ar . N}$, dass sie aber in wässeriger Lösung in echte Salze vom Ammoniumtypus übergehen. Die Blomstrandsche Formel für die Säuresalze des Diazobenzols wurde aber keineswegs „zurückgewiesen“[4]), sondern nur deshalb noch nicht acceptiert, weil bis dahin für die in Wasser gelösten Salze auch andere Ammoniumformeln ebenso möglich erschienen; so z. B. die hydratische Formel von Salzen des „Syndiazobenzolhydrats“:

$$\underset{HO . \underset{\cdots}{N}}{Ar . \underset{\cdots}{N}, HCl} \quad \text{analog} \quad \underset{\underset{\cdots}{H_2}}{HO . \underset{\cdots}{N}, HCl},$$

die sogar die bekannte Phenolspaltung besser erklärt. Bald darauf wird aber von Hantzsch durch experimentelle Neustudien über die Säuresalze des Diazobenzols[5]) ihre bis ins kleinste gehende Analogie

[1]) Lehrbuch der org. Chem. II, 303.
[2]) Berl. Ber. **28**, 666.
[3]) Berl. Ber. **28**, 676.
[4]) Nach Bamberger, Berl. Ber. **29**, 446.
[5]) Berl. Ber. **28**, 1734.

mit den Ammoniumsalzen erwiesen; deshalb wird die Blomstrandsche Formel, für die H. Goldschmidt auf Grund des qualitativen Nachweises, dass sie wie echte Salze dissociieren, schon früher als Bamberger eingetreten war, ebenfalls angenommen; es wird der Name Diazoniumsalze eingeführt, und schliesslich die Existenz des unveränderten quaternären (nicht hydratisierten) „Diazoniumions“ $\overset{\cdots}{\underset{N}{Ar.N—}}$ auch in den wässerigen Lösungen streng bewiesen [1]).

Gegenüber Bamberger wird aber betont und aus später ausführlich anzugebenden und schliesslich auch von Bamberger anerkannten Gründen nachgewiesen, dass diese Diazoniumformel nur für die Säuresalze, aber nicht auch für die sogenannten normalen Diazotate, Diazocyanide und Sulfonate gelten könne. Denn gerade für die Normaldiazokörper, und zwar besonders scharf für die Cyanide, wird gezeigt, dass sie wegen ihrer Aehnlichkeit mit den entsprechenden Isodiazokörpern und wegen völligen Mangels des Ammoniumcharakters nicht dem Ammoniumtypus $\overset{\cdots}{\underset{N}{Ar.N.(OMe,\ CN,\ SO_3Me)}}$, sondern nur gleich den Isokörpern dem Azotypus Ar.N:N.(OMe, CN, SO_3Me) entsprechen können; womit sie also nach wie vor als Synkörper den Antikörpern stereoisomer bleiben. Die bisher als „normale Diazokörper“ zusammengefasste Gruppe ist also nach Hantzsch in zwei scharf zu sondernde Abteilungen zu trennen: in die ammoniumähnlichen Diazoniumsalze und die azoähnlichen Syndiazokörper. Beide haben nur deshalb (scheinbar) manche Reaktionen gemeinsam, weil erstere sehr leicht in letztere übergehen entsprechend der Formulierung

$$\begin{array}{ccccc} Ar & & R & & Ar\ R \\ \dot{N}\equiv N & + & | & \rightarrow & \dot{N}=\dot{N} \\ \dot{X} & & Me & & X-Me \end{array}$$

und weil auch umgekehrt Syndiazokörper sich sehr leicht wieder in Diazoniumsalze zurückverwandeln.

Somit war die alte, lange Zeit fast vergessene Diskussion zwischen Blomstrand und Kekulé, in der der Letztere mehrere Dezennien hindurch als Sieger erschien, jetzt dahin entschieden, dass die Auffassung von Blomstrand für die Säuresalze, die von Kekulé für die übrigen Diazokörper gilt. Um so mehr konzentrierte sich aber

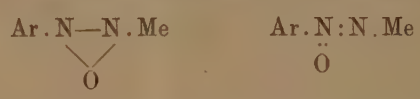
[1]) Hantzsch u. Davidson, Berl. Ber. 31, 1612.

der Widerstreit der Ansichten noch auf den Ausgangspunkt der ganzen Diskussion, also auf die Deutung der Diazoisomerien, oder speziell der Natur der normalen Diazoverbindungen. Nach Hantzsch existieren also drei Gruppen von Diazokörpern: 1. Diazoniumsalze, 2. normale oder Syn-Diazokörper, 3. Iso- oder Anti-Diazokörper; nach Bamberger sollte es nur zwei Gruppen geben — Diazoniumsalze und Diazokörper — da die normalen Diazokörper von ihm auf den Diazoniumtypus bezogen wurden. Bamberger (und ähnlich Blomstrand) erklärte somit die normalen Diazotate, Cyanide und Sulfonate trotz ihrer von allen anderen, echten Ammoniumverbindungen abweichenden Eigenschaften für Diazoniumverbindungen $Ar.\overset{\cdots}{\underset{N}{N}}.(OMe, CN, SO_3Me)$, und das Diazonium für ein abnormes Ammonium, ohne indes den Grund dieser Abnormität selbst erklären zu können. Hantzsch glaubt umgekehrt nachgewiesen zu haben, dass das Diazonium statisch ein völlig normales Ammonium ist und dass die vermeintliche Abnormität thatsächlich eine Umlagerung in Syndiazokörper bedeutet und nur auf seiner Unbeständigkeit in alkalischer Lösung beruht; er zeigt ferner, dass diese Eigenschaft auch gar nicht eine specielle Eigenthümlichkeit des Diazoniums ist, sondern allen ähnlich konstituierten Ammoniumradikalen mit mehrfachen Bindungen am Ammoniumstickstoff zukommt [1]).

Andererseits glaubte aber Bamberger zur Stütze seiner Annahme von der Strukturverschiedenheit der isomeren Diazokörper nachgewiesen zu haben, dass „die normalen Diazoverbindungen den Isodiazoverbindungen in jeder Hinsicht unähnlich sind", da sie sich angeblich bei der Reduktion und der Benzoylierung verschieden von den Isodiazoverbindungen verhalten sollten; thatsächlich konstatierte aber Hantzsch ein wesentlich gleiches chemisches und auch elektrochemisches Verhalten beider Diazotate, was ebenso für die isomeren Diazocyanide und Diazosulfonate gilt. Dadurch wurde den inzwischen im Journ. f. pr. Chemie erschienenen Artikeln Bambergers, ebenso aber auch den vielfach mit grossem Beifall aufgenommenen Kritiken Blomstrands [2]), nach denen „die Annahme von Stereoisomerie bei Diazokörpern von allen Erklärungsversuchen am unwahrscheinlichsten sei" — die Hauptstütze entzogen. Wohl unter Anerkennung obiger Gründe hat endlich auch Bamberger die Diazonium-

[1]) Berl. Ber. **32**, 3109; **33**, 278.
[2]) Journ. pr. Chem. **53**, 169; **54**, 305; **55**, 496.

formel für die normalen Diazotate aufgegeben [1]), gleichzeitig aber wiederum die Stereoisomerie der Diazotate abgelehnt, indem er — seine Ansichten über die normalen Diazotate zum dritten Male wechselnd — für die normalen Salze die folgenden Formeln vorschlägt:



Dass diese von Bamberger nicht begründeten Formeln auch nicht begründet werden können, wird weiter unten gezeigt werden.

Die sehr mannigfaltigen Aenderungen von Bambergers Ansichten über die Konstitution der verschiedenen Diazoverbindungen lassen sich danach folgendermassen kurz darstellen:

Die normalen Diazotate Ar.N:N.OMe wurden, wie allgemein, so auch von ihm anfangs für echte Diazosalze gehalten. Nachdem aber dieselbe Strukturformel für die Isodiazotate nachgewiesen worden war, sollten die normalen Salze Diazoniumsalze Ar.N(OMe):N sein; nachdem diese Formel als unhaltbar nachgewiesen worden war, sollen sie einer der obigen Imidformeln entsprechen. — Die Isodiazotate, anfangs für Nitrosaminsalze gehalten, werden jetzt als Diazosalze Ar.N:N.OMe anerkannt. — Die aus ihnen entstehenden Wasserstoffverbindungen, anfangs analog für freie Nitrosamine gehalten, wurden später von ihm angeblich als echte Diazohydrate nachgewiesen; thatsächlich sind sie sowohl Diazohydrate als auch Nitrosamine. — Für die normalen Diazosulfonate Ar.N:N.SO_3Me wurde anfangs ihre Auffassung als Diazosulfite Ar.N_2.O.SO.OK, dann die als Diazoniumsulfonate Ar.N(SO_3Me):N, sowie auch die Formel Ar.N⋮N.SO_3Me in Betracht gezogen. Auch für die normalen Diazocyanide Ar.N:N.CN wurden ähnliche Formeln Ar.N(CN):N und Ar.N⋮N.CN für möglich gehalten. Bambergers gegenwärtige Auffassung der Sulfonate und Cyanide, die natürlich, nach Aufgabe der Diazoniumformel für die Diazotate, ebenfalls nicht mehr für Diazoniumverbindungen gehalten werden können, ist unbekannt. — Die Diazoäther wurden anfangs bestimmt für normale, später wahrscheinlich für Isodiazokörper erklärt. Die Diazoxyde ArN_2.O.N_2Ar wurden anfangs für Diazoniumoxyde, später für Diazonium-Diazotate gehalten.

Die Ansichten von Hantzsch haben — wenn man die von ihm wie von Bamberger vollzogene Trennung der Diazoniumsalze von den Diazokörpern unberücksichtigt lässt — nur darin eine Modifikation

[1]) Ann. Chem. **313**, 97.

erfahren, dass die tautomeren sogen. Isodiazohydrate anfangs von ihm der Einfachheit halber auf den Typus ihrer Salze bezogen, also als Hydrate angesehen wurden, während sie später von ihm sowohl in der Hydratform als auch in der Nitrosaminform isoliert worden sind. Im übrigen wurden von ihm alle normalen Diazokörper (Diazotate, Cyanide, Sulfonate) stets als Synkörper, alle ihnen isomeren Diazokörper stets als Antikörper betrachtet; auch die Diazoäther wurden, wie die meisten nicht in isomeren Formen bekannten Diazokörper, als Antiverbindungen und die Diazooxyde stets gemäss der Formel Ar.N:N.O.N:N.Ar als Diazo- und nicht als Diazoniumverbindungen angesehen.

Die Existenz der drei Diazotypen: Diazoniumsalze, Syndiazokörper und Antidiazokörper, wäre anscheinend am einfachsten direkt zu beweisen durch den Nachweis einer Verbindung ArN_2X in allen drei isomeren Formen. Dieser Nachweis dürfte jedoch aus folgenden Gründen nicht zu erbringen sein: Schon die gesonderte Isomerie zwischen Syn- und Anti-Diazokörpern ist nur für einige wenige Fälle zu realisieren. Gesonderte Isomerie zwischen Diazoniumsalzen und Diazokörpern wird aber deshalb schwerlich bestehen, weil es gerade von der Natur der Gruppe X abhängt, ob eine Verbindung ArN_2X als Diazoniumsalz oder als indifferenter Diazokörper existiert; oder mit anderen Worten, weil sich schwerlich eine Gruppe X finden wird, die eine Isomerie zwischen einem Salz und einer organischen Verbindung ermöglicht.

Jedoch ist als Ersatz für diese fehlende direkte Isomerie von Hantzsch die von ihm als „Ionisationsisomerie" bezeichnete Beziehung zwischen Syndiazokörpern und Diazoniumsalzen nachgewiesen worden, wonach gewisse an sich azoähnliche Syndiazokörper (als sogenannte Pseudodiazoniumverbindungen) durch die ionisierende Wirkung des Wassers mehr oder minder vollständig in wässeriger Lösung in die Ionen der (im freien Zustande nicht erhältlichen) isomeren Diazoniumsalze umgewandelt werden. Dieser Nachweis der konstitutiven Verschiedenheit zwischen dem dissociierten Anteil (Diazoniumsalz) und dem undissociierten Antheil (Syndiazokörper) bedeutet natürlich auch einen zwar indirekten, aber doch genügend scharfen Nachweis der drei isomeren Formen. So existieren z. B. gewisse Diazocyanide in folgenden drei Zuständen:

Diazoniumcyanide	Syndiazocyanide	Antidiazocyanide
$\left(\begin{matrix}Ar.\ddot{N}^{\cdot}+CN'\\ \ddot{N}\end{matrix}\right)$	$\begin{matrix}Ar.\ddot{N}\\ CN.\ddot{N}\end{matrix}$	$\begin{matrix}Ar.\ddot{N}\\ \ddot{N}.CN\end{matrix}$

Die eigentümliche Natur der normalen Diazokörper ist damit nach Hantzsch in durchaus befriedigender Weise aufgeklärt:

Normale Diazokörper sind, als strukturidentisch mit den Isodiazokörpern Ar.N:N.X, denselben in allen wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich; sie sind aber als Synverbindungen $\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{X.N}\end{matrix}$ sehr veränderlich, daher nur in gewissen Fällen zu isolieren. Sie sind „labile Durchgangsphasen" und verändern sich je nach den Bedingungen in dreierlei Sinne:

1. Als Synverbindungen tendieren sie zum intramolekularen Zerfall nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{X.N}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{Ar}\\ \mathrm{X}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{N}\end{matrix}$$

2. Als weniger symmetrische Verbindungen sind sie labiler und von grösserer Reaktionsfähigkeit als die stabileren, mehr symmetrischen Antikörper, und tendieren danach zur Umlagerung in letztere:

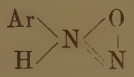
$$\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{X.N}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{N.X}\end{matrix}$$

3. Als „Pseudodiazoniumverbindungen" tendieren sie in wässeriger Lösung zur Ionisationsisomerie, d. i. zur Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der undissociierten Synverbindung und der ionisierten, isomeren Diazoniumverbindung:

$$\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{X.N}\end{matrix} \underset{-n\,H_2O}{\overset{+n\,H_2O}{\rightleftharpoons}} \left[\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\cdot\\ \mathrm{N}\end{matrix} + \mathrm{X}'\right]$$

Die Beteiligung anderer Forscher an der Frage nach der Isomerie der Diazokörper ist namentlich anfangs ziemlich rege gewesen. Während einzig H. Goldschmidt[1]) sich auf Grund kryoskopischer Analogien zwischen Diazometallsalzen und Oximsalzen für die Stereoisomerie der Diazotate aussprach, wurden die betr. Stereoformeln anfangs stark angefochten und an ihrer Stelle recht verschiedene Strukturformeln vorgeschlagen. v. Pechmann[2]) und V. Meyer mit P. Jacobson[3]) standen zuerst im wesentlichen auf Bambergers Standpunkt; desgleichen Claus[4]) und Blomstrand[5]) in den bereits

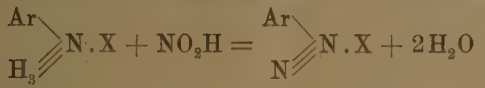
[1]) Berl. Ber. **28**, 2020.
[2]) Berl. Ber. **28**, 176.
[3]) Lehrbuch d. organ. Chem. II, 303.
[4]) Journ. pr. Chem. **51**, 80.
[5]) Ebenda **53**, 169; **54**, 305; **55**, 496.

oben erwähnten Artikeln; Oddo[1]) trat für die normale Diazoformel Ar.N—N.X ein; Walther[2]) schlug für das Diazobenzol(hydrat) die Formel $Ar.N{=}N{<}^{O}_{H}$ vor, Brühl[3]) glaubte auf optischem Wege die Formel  wahrscheinlich gemacht zu haben, und überhaupt für verschiedene diazoähnliche Körper auf Grund der Molekularrefraktion ganz eigenartige Strukturformeln aufstellen zu sollen. Die Unhaltbarkeit derartiger Formeln wird unten nachgewiesen werden.

A. Diazokörper der Benzolreihe.

I. Diazoniumsalze $Ar.\overset{\cdots}{N}.X$

Bildungsweisen. Durch Auffindung der „Diazotierung", d. i. der Umwandlung von Derivaten des Aminobenzols in solche des Diazobenzols vermittelst salpetriger Säure sind die Diazokörper von P. Griess entdeckt worden; dass diese allgemeinste Bildungsweise gemäss der schon von Blomstrand vorgeschlagenen Formulierung



verläuft, ist durch physiochemisches Studium des Diazotierungsverlaufes nachgewiesen worden[4]). Danach ergibt sich durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, dass die Diazotierung ein Prozess zweiter Ordnung ist und in wässeriger Lösung auf der Umwandlung von Aniliniumionen durch undissociierte salpetrige Säure in Diazoniumionen beruht:

Die Diazotierung verläuft bei Beseitigung der hydrolytischen Spaltung der Anilinsalze, also bei Abwesenheit freier Anilinbasen,

[1]) Att. Acad. Linc. **5**, II, 314.
[2]) Journ. pr. Chem. **51**, 508 u. 585.
[3]) Zeitschr. phys. Chem. **25**, 606.
[4]) H. u. Schümann, Berl. Ber. **32**, 1691; **33**, 527.

stets total im Sinne der obigen Gleichung und mit ausserordentlicher Geschwindigkeit, die bemerkenswerter Weise für die bisher untersuchten aromatischen Basen fast gleich gross gefunden wurde. Doch scheint es auch schwer diazotierbare Anilinbasen zu geben. Die aus der Bildung von Isodiazohydraten aus freien Anilinbasen abgeleitete Vermutung [1]), dass sich auch beim gewöhnlichen Diazotierungsprozess zuerst Isodiazohydrate bilden und letztere erst sekundär durch die Säure in Diazoniumsalze umgewandelt werden könnten, ist demnach nicht haltbar.

Störungen des Diazotierungsprozesses werden durch Temperatursteigerung (Zerfall der Diazoniumsalze), ferner durch die Hydrolyse der Aniliniumsalze (Bildung von sogenannten Diazoaminokörpern) hervorgerufen, weshalb man in der Praxis stets unter Kühlung und bei erheblichem Säureüberschuss diazotiert. Wegen der Leichtlöslichkeit der meisten Diazoniumsalze in Wasser und ihrer Zersetzlichkeit stellt man die festen Salze, namentlich die Chloride, durch Diazotierung in alkoholischer Lösung, eventuell mit Amylnitrit und Fällen mit Aether [2]), meist noch zweckmässiger aber durch Diazotierung in Eisessiglösung [3]) dar.

Diazoniumsalze bilden sich ferner aus ihren Reduktionsprodukten, den Hydrazinsalzen, durch Oxydation, am besten mit Quecksilberoxyd [4]):

$$C_6H_5.NH.NH_3.Cl + 2HgO = C_6H_5.N_2.Cl + 2Hg + 2H_2O;$$

ferner entsteht Diazoniumnitrat aus Nitrosobenzol [5]) und aus Nitrosophenylhydroxylamin [6]) durch Einwirkung nitroser Gase.

Eigenschaften. Die Diazoniumsalze sind in jeder Weise echte Salze, die den Ammonium- und speziell den quaternären Ammoniumsalzen ähneln. Sie sind meist in Wasser leicht löslich; am leichtesten die Chloride, etwas weniger die Nitrate, am wenigsten die Sulfate. In Alkohol sind sie meist schwer, in Chloroform bisweilen etwas, in Phenol, Essigsäure und Ameisensäure häufig leicht löslich, werden aber von den übrigen organischen Lösungsmitteln einschliesslich des Aethers nicht aufgenommen.

---

[1]) Bamberger, Berl. Ber. **27**, 1948.
[2]) Knövenagel, Berl. Ber. **28**, 2048.
[3]) Hantzsch u. Jochem, Berl. Ber. **34**, 3337.
[4]) Emil Fischer, Ann. Chem. **199**, 320.
[5]) Bamberger, Berl. Ber. **30**, 512.
[6]) Rügheimer, Berl. Ber. **33**, 1718.

Diazoniumnitrate und Chloride reagieren, wie zuerst Bamberger fand, neutral; nur Oxydiazoniumsalze (Diazophenolsalze) reagieren stark sauer. Alle bisher dargestellten Sulfate sind saure Salze. Auch saure Diazoniumfluoride sind (nach noch unveröffentlichten Versuchen) dargestellt worden. Die Zugehörigkeit der Diazoniumsalze zu den Ammoniumsalzen[1]) zeigt sich in der Abwesenheit völlig unlöslicher Salze, in der Existenz alkalisch reagierender (nur in Lösung beständiger) Diazoniumkarbonate und komplexer Salze vom Verhalten der entsprechenden Alkalisalze; namentlich von Chloroplatinaten, Aurochloraten, Quecksilberdoppelsalzen, und was besonders wichtig ist, von Diazoniumsilbercyaniden[2]):

$(ArN_2)_2PtCl_6$, $(ArN_2)AuCl_3$, $(ArN_2)HgCl_3$, $(ArN_2).Ag(CN)_2$.

Diazoniumtrihaloide $\overset{\cdots}{N}(Ar.N.X_3)$; von denselben waren früher nur Perbromide ArN_2Br_3 bekannt, die wegen ihres glatten Uebergangs in sogenannte Diazoimide $\overset{\diagup\!\!\diagup}{N}(Ar.N{-}N,)$ als Tribromhydrazine $Ar.NBr.NBr_2$ aufgefasst wurden. Thatsächlich sind diese Perbromide, gleich den inzwischen in grosser Zahl dargestellten anderen Trihaloiden[3]), Diazoniumtrihaloide, da sie völlig dem Kaliumtrijodid, den Caesiumtrihaloiden und namentlich den Trihaloiden der quaternären Ammoniumreihe analog sind. Von den zehn möglichen Reihen sind alle mit Ausnahme der Trichloride bekannt.

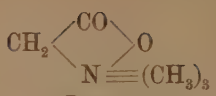
$[ArN_2.Cl_3]$	$ArN_2.Br_3$	$ArN_2.J_3$
$ArN_2.Cl_2Br$	$ArN_2.Br_2Cl$	$ArN_2.J_2Cl$
$ArN_2.Cl_2J$	$ArN_2.Br_2J$	$ArN_2.J_2Br$
	$ArN_2.ClBrJ$.	

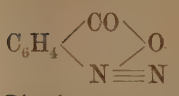
Isomerie, etwa von $(ArN_2.Cl + Br_2)$ mit $(ArN_2.Br + BrCl)$, besteht nicht.

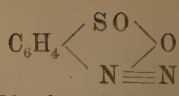
Innere Diazoniumsalze von betaïnähnlichem Charakter sind die freien sogenannten Diazobenzolsulfonsäuren und -Karbonsäuren, von welch letzteren bisher nur die diazotierte Anthranilsäure bekannt ist. Sie sind gleich dem Betaïn, wasserlösliche, sehr schlecht leitende, neutral reagierende Substanzen.

---

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **28**, 1734.
[2]) H. u. Danziger, Berl Ber. **30**, 2520.
[3]) Hantzsch, Berl. Ber. **28**, 2754.

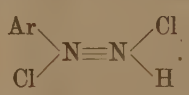

Betaïn


Diazobenzoësäure


Diazobenzolsulfonsäure

Die vordem übliche Formel für die Diazosulfonsäuren $C_6H_4<^{SO_2}_{N=N}>O$ musste natürlich gleichzeitig mit der Kekuléschen Formel der Diazosalze, z. B. $C_6H_5.N:N.OSO_2OH$ durch die Diazoniumformel ersetzt werden. Die Diazoformel war auch schon deshalb nach H. Goldschmidt[1]) unwahrscheinlich, weil derartige Anhydride nicht nur in der Ortho- (und Parareihe), sondern auch in der Metareihe bestehen, und weil eine derartige Anhydridbildung nur bei betaïnartigen „inneren Salzen" unabhängig von der Stellung der Substituenten ist, während sich indifferente organische Ringe bekanntlich nur in Orthostellung bilden.

Besondere Eigentümlichkeiten der Diazoniumsalze (im Unterschiede von den Ammoniumsalzen) beruhen zum Teil darauf, dass der in ihnen enthaltene Ammoniakstickstoff unter Umständen noch salzbildend fungiert. So existieren, analog den Hydrazinsalzen mit zwei Mol. Säure, saure Diazoniumhaloide[2]), namentlich wenn der Benzolkern bereits halogenisiert ist; z. B. $Br_3C_6H_2.N_2.Cl$, $HCl + 4H_2O$. Diese Salze könnte man folgendermassen formulieren:



Doch verliert das zweite Stickstoffatom schon durch Wasser seine säurebindende Kraft; denn in wässerigen Lösungen sind derartige Salze total in einfache, normale Haloidsalze und freie Salzsäure gespalten. Ferner bilden solche Diazoniumhaloide, die sich leicht in Eisessig und Phenolen lösen, bisweilen auch feste Additionsprodukte[3]) von der Form

$Ar.N_2(Cl, Br) + C_2H_4O_2$ (weiss) $Ar.N_2(Cl, Br) + 2C_6H_5OH$ (gelb).

Sehr eigentümlich ist die bei halogenisierten Diazoniumhaloiden auftretende Atomwanderung zwischen gewissen Halogenatomen des Benzolkerns und Halogenatomen des Diazoniumstickstoffs. Die in Para- und Ortho- (nicht aber in Meta-) Stellung be-

[1]) Berl. Ber. **28**, 2023.
[2]) Berl. Ber. **30**, 1154; **31**, 2055.
[3]) Berl. Ber. **31**, 2053.

findlichen Bromatome des Benzolkerns werden im Molekül von bromierten Diazoniumchloriden gegen das ionisierbare Chloratom ausgetauscht, so dass chlorierte Diazoniumbromide entstehen; bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure (Chlorionen) werden schliesslich alle Ortho- und Para-Bromatome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt[1]):

$$Br_3.C_6H_2.N_2Cl \rightarrow Br_2Cl.C_6H_2.N_2Br;$$
$$Br_2Cl.C_6H_2.N_2Br + HCl \rightarrow BrCl_2.C_6H_2.N_2Br + HBr;$$
$$BrCl_2.C_6H_2.N_2Br + HCl \rightarrow Cl_3.C_6H_2.N_2Br + HBr.$$

Ganz analog werden chlorierte und bromierte Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bezw. -bromide umgelagert[2]); z. B.

$$BrC_6H_4.N_2.SCN \rightarrow SCN.C_6H_4.N_2.Br.$$

Diese Umlagerung erfolgt rasch im festen Zustande und in alkoholischer Lösung, sehr langsam in wässeriger Lösung; sie vollzieht sich nicht bei den dissociierten, sondern bei den undissociierten Molekülen. Dagegen wird das im Benzolkern vorhandene Jod nicht gegen Chlor oder Rhodan ausgetauscht; denn Joddiazoniumrhodanide und selbst Trijoddiazoniumchlorid lassen sich nicht umlagern. Ebensowenig vermag das Fluor der Diazoniumfluoride in den Kern einzuwandern, da auch Tribromdiazoniumfluorid kein Fluordiazoniumbromid erzeugt[3]).

Eine andere Atomwanderung bei Diazoniumsalzen ist bereits von Griess beobachtet und von Schraube und Fritsch[4]) näher verfolgt worden: gewisse Diazoniumsalze reagieren mit gewissen Anilinsalzen unter partiellem Austausch zwischen Diazonium und Amid, z. B.:

$$NO_2.C_6H_4.N_2Cl + NH_2.C_7H_7 \rightarrow NO_2.C_6H_4.NH_2 + C_7H_7.N_2.Cl.$$

Durch eine ähnliche partielle Umlagerung von Diazoniumchlorid mit p-Chlor- bezw. Bromanilin zu p-Chlor- bezw. Bromdiazoniumchlorid und Anilin ist es auch zu erklären, dass z. B. aus $C_6H_5N_2Cl + Br.C_6H_4.NH_2$ nicht nur Monobromdiazoaminobenzol, sondern auch Dibromdiazoaminobenzol (aus dem gebildeten $BrC_6H_4N_2.Cl + BrC_6H_4NH_2$) entsteht[5]). Eine befriedigende Erklärung dieser Art von Umlagerungen steht noch aus.

Diazoniumhydrate $Ar.N_2.OH$ sind nur in wässeriger Lösung durch Umsetzung der Diazoniumchloride mit Silberoxyd oder der

---

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **30**, 2334.

[2]) Hantzsch u. B. Hirsch, Berl. Ber. **29**, 947; Hirsch, Ber. **31**, 1253.

[3]) Nach noch unveröffentlichten Versuchen von H. u. Vock, sowie von B. Hirsch.

[4]) Berl. Ber. **29**, 287.

[5]) Berl. Ber. **30**, 1412.

Sulfate mit Baryt erhältlich. Sehr zersetzlich; beim Eindunsten selbst bei 0° zum geringeren Teil in Phenole, zum grösseren Teil in Harze übergehend [1]). Durch Leitfähigkeit und durch Verseifungsgeschwindigkeit (Katalyse von Methylacetat) als echte Hydroxylbasen erkannt [2]), deren Stärke im allgemeinen durch Einführung von Methyl (und auch Methoxyl) in den Benzolrest gesteigert, durch Einführung von Halogenen und Nitrogruppen gemindert wird [3]). Es ergaben sich z. B. folgende Affinitätskonstanten bei 0°:

Pseudocumoldiazoniumhydrat	$(CH_3)_3 . C_6H_2 . N_2OH$	K unbestimmbar gross, wie bei den Alkalien
Anisoldiazoniumhydrat	$CH_3O . C_6H_4 . N_2OH$	
Gewöhnliches Diazoniumhydrat	$C_6H_5 . N_2OH$	$K = 0{,}123$
Parabrom „	$BrC_6H_4 . N_2OH$	$K = 0{,}0149$
2,4-Dibrom „	$Br_2C_6H_3 . N_2OH$	$K = 0{,}0136$
2,4,6-Tribrom „	$Br_3C_6H_2 . N_2OH$	$K = 0{,}0014$

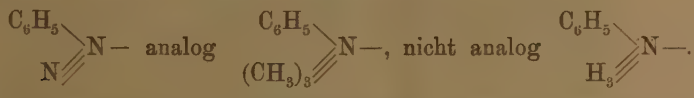
Diazoniumhydrate sind also ausgesprochene Basen, deren Stärke von der des Ammoniaks bis zu der der Alkalien wächst.

Mit dem Nachweis, dass die Hydrate ArN_2OH in wässeriger Lösung weitgehend in die Ionen $ArN_2^{\cdot}$ und OH' dissociiert sind, erledigen sich auch die von Walther und Brühl dem Diazobenzol zuerteilten Formeln $Ar.N{=}N{<}^{H}_{O}$ und $Ar.NH{<}^{N}_{O}$, da dieselben (ganz abgesehen von ihrer sonstigen Unwahrscheinlichkeit) nicht einmal die Hydroxylgruppe enthalten.

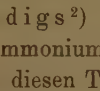
Diazoniumionen. Die Diazoniumsalze zeigen dieselbe grosse Tendenz zur Ionenbildung, wie die Ammonium- und die Alkalisalze; auch Alkohol wirkt in demselben (geringeren) Grade dissociierend auf Diazoniumsalze, wie auf Alkalisalze. Das „Diazonium" ist ein zusammengesetztes Alkalimetall, dessen Ionenreaktionen denen der übrigen Ammoniumionen ähnlich sind, also speziell denen der Kaliumionen näher stehen, als denen der Natriumionen. Alle einfacheren Diazoniumionen sind farblos; nur die des Di- und Trijodbenzoldiazoniums und komplizierter gebaute, wie die des Anilidodiazoniums und des Fluorendiazoniums, sind gelb. Ganz besonders ist darauf aufmerksam zu machen, dass das Phenyldiazonium alle Eigenschaften der sogenannten quaternären Ammoniumionen (richtiger der Ammoniumionen

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **31**, 340.
[2]) H. u. Davidson, Berl. Ber. **31**, 1612.
[3]) H. u. A. Engler, Berl. Ber. **33**, 2147.

ohne Ammoniumwasserstoffatome) besitzt, und dass es deshalb nicht dem schwach positiven Phenylammonium (Anilinium), sondern dem sehr stark positiven Phenyltrimethylammonium gleicht.



Dies zeigt sich schon rein chemisch durch das Verhalten gegen Halogene, besonders gegen Brom, das nicht im Benzolkern substituiert, sondern lediglich addiert wird unter Bildung von Perbromiden. Bewiesen wird diese Auffassung, d. i. die Existenz des unveränderten (also nicht hydratisierten) Diazoniumions $ArN_2^{\cdot}$ auch in der wässerigen Lösung durch seine sehr grosse Wanderungsgeschwindigkeit[1]), die gemäss Bredigs[2]) Untersuchungen ausschliesslich für sogenannte quaternäre Ammoniumionen charakteristisch ist.

Erst in diesen Thatsachen, namentlich in der letzterwähnten, ist der exakte Nachweis dafür enthalten, dass das Diazonium ein echtes (nicht ein abnormes) quarternäres Ammonium ist und auch als ein solches Ion  in wässeriger Lösung besteht[3]); erst darin liegt also auch der exakte Beweis der Blomstrandschen Formeln. Die Ansicht Bambergers[4]), dass er diese Formeln unter Berücksichtigung des H. Goldschmidtschen Nachweises von der Salznatur der Diazoniumsalze in wässeriger Lösung[5]) schon durch Nachweis der neutralen Reaktion des Diazoniumnitrats und -chlorids bewiesen habe, ist unzutreffend. Denn unbeschadet dieser Eigenschaften ist die Annahme einer konstitutiven Verschiedenheit zwischen den festen und den in Wasser gelösten Diazosalzen, also z. B. die Annahme, dass feste Diazohaloide der Kekuléschen Formel Ar.N:N.X entsprechen und erst beim Lösungsvorgang in echte Salze übergehen könnten, nicht nur möglich, sondern für gewisse Fälle sogar notwendig. Sie ist nicht nur für normale Diazocyanide Ar.N:N.CN realisiert, die sich in

---

[1]) Hantzsch u. Davidson, Berl. Ber. **31**, 1613.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **13**, 289.

[3]) Die Thatsache, dass sich aus lauter „negativen" Gruppen ($C_6H_5 + 2N$) ein stark positives Radikal (Ion) herstellen lässt, ist zwar sehr eigentümlich, aber doch nicht ohne Analogie. Denn auch Diphenyljodonium ($2C_6H_5 + J$) gibt bekanntlich ein „zusammengesetzes Metall".

[4]) Berl. Ber. **32**, 3633.

[5]) Berl. Ber. **23**, 3220.

wässeriger Lösung partiell zu Diazoniumcyaniden isomerisieren, sondern sogar für gewisse Diazohaloide (s. p. 49). Ferner ist die Neutralität und weitgehende Dissociation deshalb noch kein Beweis für die Existenz von Diazosalzen ArN_2X in wässeriger Lösung, weil durch das Wasser ja auch hydratisierte Salztypen, z. B. $Ar.N:N\begin{matrix}OH\\ \|\\ Cl\end{matrix}$ gebildet werden könnten, die sogar die Phenolspaltung einfacher zu formulieren gestatten, als die anhydrischen Diazoniumtypen. So ergibt sich nach Hantzschs Ansicht erst durch seine oben angeführten, namentlich elektrochemischen Versuche (über Wanderungsgeschwindigkeit u. s. w.) mit Notwendigkeit die Blomstrandsche Formel [1]).

II. Diazoverbindungen Ar.N:N.R.

Dass alle Diazokörper, die nicht Diazoniumsalze sind, echte organische Verbindungen darstellen und wegen ihrer direkten Beziehungen zu den echten Azokörpern einerseits und den Hydrazinen andererseits die obige, azoähnliche Struktur besitzen, ist seit Kekulé und E. Fischer so allgemein anerkannt und auch für die nur in einer einzigen Form auftretenden Verbindungen so wenig in Frage gestellt worden, dass der Beweis hierfür an dieser Stelle nicht gegeben zu werden braucht. Um so lebhafter ist aber die obige Formel seit der Entdeckung der Diazoisomerie für die eine der beiden isomeren Reihen bestritten und durch Aufstellung fast aller überhaupt konstruierbaren Strukturformeln der sterischen Auffassung bis zum äussersten ausgewichen worden (s. historische Einleitung und p. 31).

Isomere Diazoverbindungen Ar.N:N.(OMe, SO_3Me, CN).

Isomerie ist nur bei drei Gruppen mit Sicherheit nachgewiesen worden, nämlich bei den Diazotaten (Metallsalzen des Diazobenzols) $Ar.N_2.OMe$, den Diazosulfonaten $Ar.N_2.SO_3Me$ und den Diazocyaniden $Ar.N_2.CN$. Die vermeintliche Isomerie bei Diazoamino-

[1]) Um jedoch auch den entgegengesetzten Standpunkt nicht unberücksichtigt zu lassen, sei angeführt, dass nach Bambergers letzter Erklärung (Berl. Ber. 32, 3635) „Hantzsch die Bedeutung derartiger elektrochemischer Versuche überschätzt und keine einzige Thatsache hinzugefügt hat, welche in der Frage nach der Formel der Diazosalze als neues Moment dienen kann".

körpern[1]) und bei Diazothiosulfonaten[2]) beruht auf einem Irrtum. Auch andere „Isomericerscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper“[3]) sind auf Strukturisomerie zurückgeführt worden[4]). Die drei obenerwähnten Gruppen sind also für die Theorie der Diazokörper von grundlegender Bedeutung. Dieselben entstehen sämtlich aus Diazoniumsalzen nach der empirisch einfach zu formulierenden Gleichung durch Einwirkung von Kali, Kaliumsulfit oder Kaliumcyanid:

$$Ar.N_2X + K(OK, SO_3K, CN) = XK + Ar.N_2.(OK, SO_3K, CN).$$

Die primär entstehenden Isomeren werden empirisch, ohne Rücksicht auf die Natur der Isomerie, als normale Diazoverbindungen, die sekundär (durch Umlagerung der normalen) gebildeten Isomeren als Isodiazoverbindungen bezeichnet[5]).

Von der für alle Diazokörper ohne Isomerie anerkannten Formel Ar.N:N.R ausgehend, soll nun gezeigt werden:

1. dass normale und Isodiazoverbindungen einander statisch in allen wesentlichen Punkten so ähnlich sind, wie dies durch eine und dieselbe strukturidentische Formel Ar.N:N.R ausgedrückt wird, und dass zudem jede andere Formel derart ausgeschlossen werden kann, dass wieder nur die allgemein angenommene Diazoformel übrig bleibt;

2. dass normale und Isodiazokörper sich dynamisch in ähnlicher Weise unterscheiden, wie dies für stereoisomere Verbindungen (namentlich Oxime) bereits bekannt ist, und dass dieser Unterschied nur durch die Auffassung der normalen Körper als Syndiazoverbindungen $\begin{matrix} Ar.N \\ \vdots\vdots \\ R.N \end{matrix}$ und der Isokörper als Antidiazoverbindungen $\begin{matrix} Ar.N \\ \vdots\vdots \\ N.R \end{matrix}$ befriedigend ausgedrückt werden kann.

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **27**, 1857; berichtigt durch Bamberger, Berl. Ber. **27**, 2596.

[2]) Tröger u. Ewers, Journ. pr. Chem. **62**, 369; berichtigt durch Hantzsch u. Dybowski, Berl. Ber. **35**, 268.

[3]) Bamberger, Berl. Ber. **28**, 837.

[4]) Hantzsch, Berl. Ber. **28**, 1124.

[5]) Wie mit Rücksicht auf die Nomenklatur zu betonen ist, gehören also zu den Isodiazoverbindungen (als Isomeren der normalen Diazoverbindungen) nicht nur Isodiazotate (und Isodiazohydrate), sondern auch Isodiazosulfonate und Isodiazocyanide. Deshalb ist es unrichtig und auch direkt irreführend, wenn, wie dies namentlich von Bamberger auch jetzt noch (z. B. Ann. Chem. **313**, 96) geschieht, der allgemeinere Ausdruck „Isodiazoverbindungen“ zur Charakteristik der speziellen Untergruppe der Isodiazohydrate gebraucht, und beispielsweise von der Umwandlung der Isodiazoverbindungen (statt Isodiazohydrate) in Nitrosamine gesprochen wird.

Gemeinsame Eigenschaften der isomeren Diazoverbindungen.

Normale und Isodiazotate $Ar.N_2.OMe$ sind farblose Salze, die beide in wässeriger Lösung die isomeren Anionen ArN_2O bilden, daneben aber noch hydrolysiert sind (die Normaldiazotate stärker, die Isodiazotate schwächer). Beide depolarisieren nicht eine Wasserstoffelektrode[1]). Die beiden Salzreihen zeigen überhaupt einen von Bamberger mit Unrecht in Abrede gestellten weitgehenden Parallelismus mit den stereoisomeren Reihen der Syn- und Antialdoximsalze: $R.N:N.OMe$ ist analog $R.(CH):N.OMe$. Normale und Isodiazosulfonate ArN_2SO_3Me sind farbige Salze, die beide in wässeriger Lösung in zwei Ionen zerfallen, und deren isomere Anionen ArN_2SO_3 farbig (gelb bis rotgelb) sind. Normale und Isodiazocyanide ArN_2CN sind farbige, an sich indifferente und in allen indifferenten Lösungsmitteln unzersetzt lösliche, niedrig schmelzende, echte organische Verbindungen. Ferner verlaufen alle chemischen Veränderungen des Diazokomplexes (solange derselbe nicht eliminiert wird) bei normalen Diazokörpern gleichartig wie bei Isodiazokörpern, was von Hantzsch unter Berichtigung gegenteiliger Angaben Bambergers festgestellt wurde: Normale Diazotate werden wie Isodiazotate glatt zu Hydrazinen reduziert, durch Benzoylchlorid in benzoylierte Säureanilide und durch Oxydationsmittel in nitraminsaure Salze $Ar.N_2O.OMe$ verwandelt. Aehnliches gilt von den isomeren Diazosulfonaten. Ferner werden normale Diazocyanide nicht nur unter denselben Bedingungen wie Isodiazocyanide durch Aufspaltung der Cyangruppe in Diazoamide, Diazoiminoäther u. s. w. verwandelt, sondern sie addieren sich auch direkt, ohne sich vorher zu isomerisieren, genau wie die Isodiazocyanide und wie Azobenzol mit Benzolsulfinsäure zu farblosen Additionsprodukten vom Typus des Hydrazobenzols[2]).

$$Ar.N{=}N.Ar + C_6H_5.SO_2H = \frac{Ar}{H}\!>\!N{-}N\!<\!\frac{Ar}{SO_2C_6H_5}$$

$$Ar.N{=}N.CN + C_6H_5.SO_2H = \frac{Ar}{H}\!>\!N{-}N\!<\!\frac{CN}{SO_2C_6H_5}.$$

Die normalen Diazocyanide verhalten sich also wie echte Azokörper auch unter solchen Bedingungen, unter denen Umlagerung nachweislich ausgeschlossen ist.

[1]) P. de Bottens, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 332.
[2]) H. u. Glogauer, Berl. Ber. 30, 2548.

Aus dieser Gleichartigkeit des Verhaltens aller drei Gruppen von Isomeren folgt zunächst, dass die Ursache der Isomerie nur in einer gleichartigen Veränderung des allen drei Gruppen gemeinsamen Diazokomplexes ArN_2 und nicht in der Natur der mit dem Diazokomplex verbundenen Komplexe R(OK, SO_3K, CN) zu suchen ist; dass also solche Strukturformeln hinwegfallen, die sich nur für eine einzige Gruppe (z. B. die Diazotate), nicht aber auch für die beiden übrigen Gruppen konstruieren lassen.

Für Verbindungen ArN_2R kann es aber nur drei verschiedene Strukturformeln geben:

(1) Ar.N:N.R, (2) $\mathrm{Ar.\underset{\cdots}{\overset{\cdots}{N}}.R}$, (3) Ar.N⋮N.R.

Die erste Formel ist, wie jetzt allgemein zugegeben wird, die der Isodiazokörper. Da nun nach dem vorhergehenden verschiedene Normaldiazokörper (z. B. die Cyanide) ihrem Verhalten nach ebenfalls nur diese Azoformel besitzen können, so folgt nach Ansicht des Verfassers schon hieraus dieselbe Formel Ar.N:N.R für alle Normalkörper und damit die Strukturidentität aller isomeren Diazokörper.

Da jedoch diese Schlussfolgerung von Bamberger (ohne Angabe von Gründen) nicht anerkannt wird, so ist es notwendig, auch alle anderen Formeln für die normalen Diazoverbindungen im speziellen auszuschliessen.

1. Widerlegung der Diazoniumformel

— (OMe, SO_3Me, CN).

Zur Beurteilung der anfangs ziemlich verbreiteten Ansicht, dass die normalen Diazokörper Diazoniumverbindungen seien, ist von der Thatsache auszugehen, dass das Diazonium ein echtes, stark positives Ammonium (also ein zusammengesetztes Alkalimetall) ist, so dass alle seine Verbindungen den Ammonium- und Alkaliverbindungen gleichen sollten; zweitens ist zu berücksichtigen und nachzuweisen, dass Verbindungen vom Verhalten der normalen Diazokörper sich bei keinem Ammonium oder Alkalimetall finden.

a) Die normalen Diazotate können nicht die Formel von Diazoniumsalzen $\mathrm{Ar.\underset{\cdots}{\overset{\cdots}{N}}.OMe}$ besitzen. Diazoniumhydrate sind starke Basen, manche derselben so stark wie die Alkalien. Der-

artige starke Basen R.OH verhalten sich aber niemals gegenüber anderen Basen als Säuren, sie bilden speziell niemals in wässeriger Lösung Salze von der Form R.OMe, in denen das ursprüngliche, sehr stark positive Kation R durch einfachen Zutritt von Sauerstoff zum Anion RO geworden wäre. Derartige Verbindungen müssten sich, wenn sie existierten (z. B. $NaOAg$, $(CH_3)_4N.OK$), überhaupt nicht wie Salze, sondern wie Basenanhydride, also wie KOK verhalten; sie würden bei Anwesenheit von Wasser weder entstehen noch bestehen können. Nun sind aber die normalen Diazotate $ArNNOMe$ echte Salze, die sich von einem zwar schwach, aber doch deutlich sauren Hydrate $ArNNOH$ ableiten, das als Säure den Oximen $Ar.CH:N.OH$ ähnelt; sie bilden sich ferner unter starker Wärmeentwicklung in wässerigen Lösungen und bestehen auch als solche (allerdings meist mit erheblicher Hydrolyse, wie die Oximsalze) in wässeriger Lösung[1]). Dies gilt selbst für Diazohydrate, die, wie Anisoldiazoniumhydrat, so stark wie Natron sind; auch diese werden durch Kali in Diazotate, z. B. $CH_3O.C_6H_4.N_2.OK$, verwandelt, während doch eine Base wie Natron nicht als Säure gegenüber Kali reagiert. — Auch der Vergleich des Diazoniums mit einem Metall, dessen Hydrat gleichzeitig als Säure und als Base fungieren kann[2]), ist nicht zutreffend. Denn die Diazoniumhydrate verhalten sich ganz anders wie Thonerde, Zink-, Blei-, Zinnhydroxyd, die als sogenannte amphotere Elektrolyte sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien Salze bilden. Erstens sind derartige Metallhydrate als Basen weit schwächer positiv als Diazoniumhydrate und zweitens sind sie als Säuren weit schwächer negativ als normale Diazohydrate; denn ihre Alkalisalze sind so unbeständig, dass sie zum Teil gar nicht in fester Form erhalten werden können[3]). Die stark positiven Diazoniumionen $Ar.N^{\cdot}_{\cdot\cdot\cdot N}$ können also nicht durch einfachen Zutritt von Sauerstoff (ohne Umlagerung) in die deutlich negativen Ionen $Ar.N.O'_{\cdot\cdot\cdot N}$ der normalen Diazotate umgewandelt werden.

Die Diazoniumformel der normalen Diazotate würde auch deshalb ein Unikum darstellen, weil nach ihr das Diazoniumhydrat durch Alkalien nicht nur nicht zerstört, sondern umgekehrt stabil gemacht würde, während, wie weiter unten ausgeführt werden wird, alle

---

[1]) Hantzsch u. Gerilowski, Berl. Ber. **29**, 746.
[2]) Nach Bamberger, Journ. pr. Chem. **51**, 589.
[3]) Hantzsch, Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 289.

Ammoniumhydrate mit mehrfacher Bindung am Ammoniumstickstoff durch Alkalien zerstört bezw. isomerisiert werden. Die Diazoniumformel Ar.N(OMe):N kann also den normalen Diazotaten nicht zukommen.

b) Die normalen Diazosulfonate können nicht die Formel von Diazoniumsulfonaten $\overset{\cdots}{\underset{N}{Ar.N.SO_3Me}}$ oder Sulfiten oder $\overset{\cdots}{\underset{N}{Ar.N.OSO_2Me}}$ besitzen. Diazonium wird als echtes Ammonium ebensowenig wie die Alkalimetalle Sulfonsäuren bilden können, sondern nur Sulfite. Aber selbst wenn man für festes Kaliumsulfit die Formel K—SO_3K annehmen wollte, so sind doch die beiden Metallatome des Sulfits in wässeriger Lösung abdissociiert; das Salz ist in drei Ionen SO_3 und 2K gespalten. Daher sollte ein „Diazoniumkaliumsulfit" auch in die drei Ionen SO_3, K und ArN_2 gespalten sein. Die Salze ArN_2SO_3K sind aber nur in die zwei Ionen ArN_2SO_3 und K gespalten und zeigen auch thatsächlich, solange diese Ionen (in alkalischer Lösung) intakt bleiben, weder die Reaktionen der Diazoniumsalze (z. B. die Empfindlichkeit gegen Alkalien) noch die der Sulfite[1]) — womit die obigen Formeln hinfällig werden. Ausserdem sind die normalen Diazosulfonate und ihre Ionen intensiv farbig, während Benzoldiazoniumsalze mit farblosen Anionen (wie SO_3) farblos sind. Auch dies kann nicht durch die obigen Formeln, sondern nur durch die azoähnliche Formel Ar.N:N.SO_3Me ausgedrückt werden, die ein azoähnliches und deshalb farbiges Ion enthält.

c) Die normalen Diazocyanide können nicht die Formel von Diazoniumcyaniden $\overset{\cdots}{\underset{N}{Ar.N.CN}}$ besitzen. Dieser Nachweis kann besonders scharf geführt werden. Da alle Diazoniumsalze (von den Salzen der stärksten Säuren bis zu denen der schwächsten Säuren) den Alkali- bezw. Ammoniumsalzen gleichen, so sollten die echten Diazoniumcyanide dem Kaliumcyanid analog sein. Thatsächlich sind aber die festen wasserfreien normalen Diazocyanide von der Formel ArN_2CN den Alkalicyaniden völlig unähnlich; sie sind in Wasser nicht äusserst leicht, sondern sehr schwer löslich, dafür aber in allen organischen Flüssigkeiten, in denen die Alkalicyanide unlöslich sind, sehr leicht löslich; sie sind ferner nicht farblos, sondern intensiv farbig; sie sind sogar gegenüber Säuren so widerstandsfähig, dass

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. 27, 3529.

manche hierbei überhaupt keine Blausäure entwickeln; sie verhalten sich endlich auch elektrochemisch nicht wie Kaliumcyanid bezw. wie normale Salze; sie sind mit einem Worte überhaupt keine Salze, also auch keine Diazoniumcyanide, sondern echte Azokörper.

Die Schlussfolgerung, dass Normaldiazokörper keine Diazoniumverbindungen sein können, ist übrigens endlich auch, wenigstens für die Diazotate, von Bamberger anerkannt[1]), und hiermit natürlich indirekt auch die Unhaltbarkeit der Blomstrandschen Ansichten über die Diazoisomerien[2]) zugegeben worden; was nur wegen des vielfach sehr günstigen Urteils über diese kritischen Abhandlungen nochmals hervorgehoben werde.

2. Widerlegung der Formel Ar.N≡N.R.

Diese Formel ist von Bamberger und V. Meyer erwähnt, sowie von Oddo vorgeschlagen, aber von keiner Seite ernstlich verteidigt worden. Sie würde, ohne irgend einen Vorzug zu bieten, ein völlig neues Isomerieprinzip einführen. Denn danach würden

normale Diazokörper	und	Isodiazokörper
Ar.N≡N.R		Ar.N=N.R

einen gänzlich neuen, noch nie beobachteten Isomeriefall darstellen, den man als „Isomerie durch Wechsel der Valenz“ — oder kürzer als „Valenzisomerie“ bezeichnen könnte. Aber selbst wenn man diese Möglichkeit zugäbe, so ist einzuwerfen, dass die Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs von denen des fünfwertigen (wie die Verbindungen jedes Elements von verschiedener Valenz) bekanntlich einander sehr unähnlich sind, während normale und Isodiazokörper einander gerade sehr ähnlich sind.

Ferner sollten die normalen Diazohydrate Ar.N=N.OH, wie die Diazoniumhydrate $\begin{matrix} & Ar \\ & \diagdown \\ & N \\ & \| \\ & N \end{matrix}$ N.OH, basische Hydrate sein; die normalen Diazotate leiten sich aber umgekehrt von einem sauren Diazohydrate ab u. a. m. Diese Formel kommt also ebenso wie die Diazoniumformel für die normalen Diazokörper nicht in Betracht.

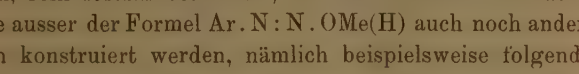
---

[1]) Ann. Chem. **313**, 97.

[2]) Journ. pr. Chem. **55**, 496 u. a. a. O.

3. Widerlegung spezieller Diazotatformeln.

Während für die isomeren Diazosulfonate und Diazocyanide nur die strukturidentischen Formeln Ar.N:N.(SO_3Me, CN) möglich sind, könnten, rein formal betrachtet, für die isomeren Diazotate und Diazohydrate ausser der Formel Ar.N:N.OMe(H) auch noch andere Strukturformeln konstruiert werden, nämlich beispielsweise folgende:



Derartige Formeln sind natürlich schon deshalb ganz unwahrscheinlich, weil, wie von Hantzsch bereits in seiner ersten Diazoarbeit hervorgehoben wurde, danach die Isomerie zwischen Normal- und Isodiazotaten von ganz besonderer und anderer Art wäre, wie die Isomerie zwischen Normaldiazosulfonaten und Isodiazosulfonaten (bezw. zwischen den Diazocyaniden); thatsächlich sind aber Entstehung und Verhalten aller Normaldiazoverbindungen (also auch der Normaldiazotate) einander analog und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Isodiazoverbindungen ganz gleichartig. Trotzdem wird eine derartige Auffassung, vermittelst deren man der Annahme der Stereoisomerie bei Diazotaten formell am längsten ausweichen kann, von Bamberger in immer neuen Variationen vertreten. Denn nachdem er die Nitrosaminformel (1) für die Isodiazotate zu Gunsten der echten Diazoformel Ar.N:N.OMe aufzugeben, und später auch seine Diazoniumformel der normalen Diazotate zu verlassen gezwungen war, schlägt er jetzt umgekehrt für die bisher allgemein (auch von ihm selbst) angenommene Normaldiazotatformel Ar.N:N.OMe eine der obigen Formeln (2) oder (3) vor [1]). Er vermisst sogar angeblich jeden Beweis für diese schon von Kekulé aufgestellte übliche Formel, ohne nach wissenschaftlichem Brauch, umgekehrt seine neuen Formeln zu begründen.

Thatsächlich ist der Beweis für die Kekulésche Diazotatformel nur deshalb, weil er wegen ihrer allgemeinen Anerkennung überflüssig schien, nicht neu geliefert worden; er beruht bekanntlich einfach darauf, dass nur die Azoformel Ar.N:N.OMe mit allen Reaktionen der Normaldiazotate ungezwungen vereinbar ist, so z. B. mit ihrem Uebergang in Azofarbstoffe durch Kuppelung, in Isodiazotate Ar.N:N.OMe durch

[1]) Ann. Chem. **313**, 96.

Isomerisation, in echte Diazoäther $Ar.N:N.OCH_3$ (wenigstens nach Bamberger) durch Alkylierung, also in lauter Körper mit der Azogruppe $Ar.N:N-$. Umgekehrt sind die Bambergerschen Formeln mit dem Verhalten der Normaldiazotate unvereinbar: denn während die Normaldiazotate alle typischen Diazoreaktionen zeigen, wären sie danach überhaupt keine Diazoverbindungen mehr. Ihre Bildung aus Diazoniumsalzen und ihre sämtlichen Umsetzungen würden nur äusserst kompliziert zu formulieren sein und ganz anders verlaufen, als die doch thatsächlich völlig analogen Vorgänge bei Normal-Diazosulfonaten und Cyaniden. Endlich wären die Normaldiazotate nach obigen Formeln als eine eigenartige Gruppe von Iminokörpern (etwa als Iminonitrobenzole) aufzufassen; thatsächlich zeigen sie keine einzige Reaktion der Iminokörper; sie spalten nicht Ammoniak ab und bilden weder bei der Alkylierung Stickstoffäther mit der Gruppe NCH_3, noch bei der Acylierung Derivate mit der Gruppe $NCOC_6H_5$, was doch sogar die Isodiazotate (entsprechend ihrer Tautomerie als Nitrosamine) thun. Es spricht also keine einzige Thatsache für diese Formeln; vielmehr sprechen alle Thatsachen dagegen.

Fast dieselben Gründe lassen sich auch gegen die — übrigens schon auf p. 22 widerlegten — Diazobenzolformeln von Brühl und Walther geltend machen. Das heisst: auch für die Normaldiazotate ist die übliche Azoformel $Ar.N:N.OMe$ die einzig mögliche.

Oder allgemein: Alle Normaldiazoverbindungen und Isodiazoverbindungen sind strukturidentisch gemäss der Formel $Ar.N:N.R$.

Hieraus ergibt sich nach den Entwickelungen auf p. 27 als einzige Erklärung ihrer Verschiedenheit die Annahme, dass sie stereoisomer sein müssen.

Die Stereoisomerie der Diazokörper

lässt sich in der That aus den Unterschieden zwischen Normal- und Isodiazokörpern auf Grund derselben Prinzipien ableiten, nach denen die Konfiguration der stereoisomeren Aethylenkörper und Oxime bestimmt worden ist, und zwar mit dem in den folgenden Formeln zusammengefassten Ergebnis:

Normale = Syndiazoverbindungen

$$\begin{matrix} Ar-N \\ \| \\ R-N \end{matrix}$$

Iso = Antidiazoverbindungen

$$\begin{matrix} Ar-N \\ \| \\ N-R \end{matrix}$$

wodurch die thatsächlich vorhandene Analogie der Syndiazokörper mit den Cis-Aethylenkörpern und die der Antidiazokörper mit den Trans-

äthylenkörpern (Ersatz von CH‴ durch N‴) unmittelbar zum Ausdruck kommt:

Cis-Aethylenverbindungen

$$\begin{matrix} R_1—C.H \\ \| \\ R_2—C.H \end{matrix}$$

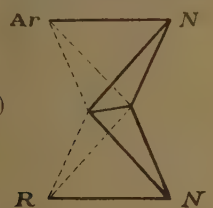
Trans-Aethylenverbindungen

$$\begin{matrix} R_1—C.H \\ \| \\ H.C—R_2 \end{matrix}$$

Mit den bekannten Tetraëdermodellen lässt sich diese Analogie und damit die Konfiguration der stereoisomeren Diazokörper durch die Annahme versinnbildlichen, dass das dreiwertige Stickstoffatom [1]) mindestens unter gewissen Bedingungen seine drei „Valenzeinheiten" nach drei Ecken eines Tetraëders richte, und sich selbst in der vierten Tetraëderecke befinde. Danach erscheinen „Doppelstickstoffverbindungen" (Diazoverbindungen) als Doppeltetraëder mit einer gemeinsamen Kante; und ihre Stereoisomeren können durch die folgenden Modelle veranschaulicht werden:

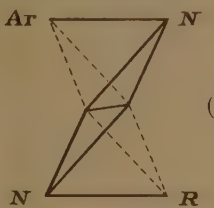
Syndiazoverbindungen

(I)



Antidiazoverbindungen

(II)



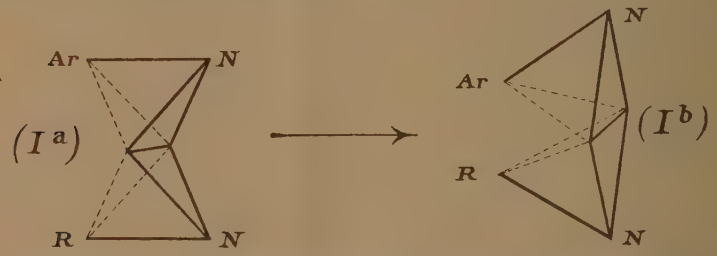
In derartigen Modellen liegt — trotz der ihnen wie jedem „Bilde" anhaftenden Unzulänglichkeit — doch ein unmittelbarer Ausdruck nicht nur gewisser Analogien, sondern auch gewisser Verschiedenheiten zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen.

In den gesättigten Kohlenstoffmolekeln (Methanderivaten) liegt das Kohlenstoffatom zentral; auch in den ungesättigten Kohlenstoffmolekeln (Aethylen-Acetylen-Benzolderivaten) ist diese Lage modifiziert erhalten geblieben; alle Kohlenstoffmolekeln sind also möglichst symmetrisch gebaut. Demgegenüber liegt, wenigstens bei allen in dieser Hinsicht erfolgreich untersuchten ungesättigten Stickstoffmolekeln

[1]) Die Ausdehnung derartiger Vorstellungen auf das sogenannte „fünfwertige" Stickstoffatom führt nach Ansicht des Verfassers zur Zeit nur zur Komplikation, nicht zur Vereinfachung und kann daher auch mangels jeder sicheren experimentellen Basis vorläufig unberücksichtigt bleiben. Zudem wird die Stereosomerie von Ammoniumsalzen $X'.N.R_1R_2R_3R_4$ wegen der von A. Werner hervorgehobenen Analogie von NH_4 oder $NR_1R_2R_3R_4$ mit CH_4 oder $CR_1R_2R_3R_4$ (Ann. Chem. **322**, 261) der Stereoisomerie von Körpern mit Doppelbindungen wohl wenig analog sein.

das Stickstoffatom acentrisch oder asymmetrisch. Man kann danach die Diazokörper wie die Oxime mit dem treffenden Worte des Physiologen C. Ludwig figürlich als Verbindungen mit einem „schiefen" Stickstoffatom bezeichnen.

Auch die besondere Unbeständigkeit und Leichtigkeit des Zerfalls der Synkörper lässt sich durch diese Modelle unter der zwar hypothetischen, aber doch vielfach zweckmässigen Vorstellung erklären, dass die Einzelvalenzen sich als gerichtete Kräfte nicht unter einem Winkel, sondern gemäss der v. Baeyerschen Spannungstheorie, unter Ausgleich hierbei etwa erzeugter Spannungen geradlinig zu verbinden streben. Dieser Fall ist nun, wie die obigen Modelle zeigen, gerade bei den Syndiazokörpern verwirklicht. Dieselben werden also, wie die folgenden Modelle veranschaulichen, vom Zustand I^a in den Zustand I^b überzugehen streben.



Das Modell (II) der Antidiazokörper weist derartige Spannungen nicht auf, die zwei Stickstoffvalenzen sind von vornherein geradlinig verbunden.

Hierdurch kommt ein bei den stereoisomeren Doppelkohlenstoffverbindungen nicht vorhandener Unterschied zwischen den stereoisomeren Doppelstickstoffverbindungen zum Ausdruck, der die Verschiedenheit zwischen Syn- und Antidiazokörpern vergrössert. Die Syndiazokörper erscheinen danach im Modell als besonders stark gespannte, also als besonders labile Moleküle, die besonders leicht in die nicht gespannten Antikörper übergehen werden; sie besitzen aber auch nach dem Modell (I^b) die beiden mit den Stickstoffatomen verbundenen Gruppen in besonders grosser Nähe; sie zerfallen daher besonders leicht im Sinne der Gleichung $ArN_2R = ArR + N_2$.

Endlich veranschaulicht das Modell I^b der Synkonfiguration, dass die ihm entsprechenden Körper nur bei besonders günstiger Beschaffenheit (Kleinheit) der sehr nah bei einander befindlichen Gruppen Ar und R existieren werden, und dass in der Regel, namentlich bei grösserem

Umfange der veränderlichen Gruppe R, für dieselbe nicht Platz genug zwischen den zwei Stickstoffatomen sein wird; alsdann muss aus der Synkonfiguration wegen sterischer Hemmungen die Antikonfiguration spontan durch Umschlag erzeugt werden. In der That sind nur Syndiazotate und Syndiazocyanide, wo R = OMe bezw. CN, also sehr klein ist, relativ stabil; Syndiazosulfonate, wo R = SO_3Me, sind schon unbeständiger, und die übrigen Synkörper, z. B. Syndiazosulfone, Syndiazoaminokörper (wo R = SO_2Ar, NHAr) u. s. w. anscheinend gar nicht existenzfähig.

Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Diazokörper.

a) Durch graduell verschiedene Reaktionsfähigkeit.

Entsprechend den obigen Stereoformeln besitzen die Syn-(Cis)-diazokörper gleich den Cis-Aethylenkörpern eine weniger symmetrische Formel als die Anti-(Trans-)diazokörper bezw. die Trans-Aethylenkörper. Genau wie die Cis-Aethylenkörper im Vergleich mit den Trans-Aethylenkörpern müssen also die Syndiazokörper die labilen Isomeren mit grösserem Energieinhalt, die Antidiazokörper die stabilen Isomeren mit geringerem Energieinhalt sein. Diese Beziehungen bestehen thatsächlich zwischen der normalen und der Isodiazoreihe; erstere entspricht gewissermassen der Maleïnsäure, letztere der Fumarsäure. Von zwei isomeren Diazokörpern ist der normale „Syn"körper stets zersetzlicher bezw. explosibler als der isomere „Anti"körper (Konfigurationsbestimmung durch Explosibilität). Aus demselben Grunde ist er auch reaktionsfähiger; er wird leichter zu Hydrazinen reduziert, leichter zu Nitraminen oxydiert und leichter in acylierte Säureamide verwandelt. Auch physikalisch unterscheiden sich Synkörper von den Antikörpern (wieder analog den Cis-Aethylenkörpern) durch grössere Löslichkeit und tieferen Schmelzpunkt.

b) Durch Farbstoffbildung (Kuppelung).

Auch die später ausführlich zu behandelnde „Kuppelung", d. i. die Umsetzung von Diazokörpern mit Phenolen und Anilinbasen zu Azofarbstoffen, z. B.

$$Ar.N{:}N.R + H.C_{10}H_6.OH \longrightarrow RH + Ar.N{:}N.C_{10}H_6.OH$$

verläuft bei Syndiazokörpern stets rascher als bei Antidiazokörpern. Diese Reaktion bildet natürlich nur einen Spezialfall der unter a) er-

wähnten, ist aber zu der diagnostisch einfachsten und wichtigsten Methode der Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Diazokörper geworden. Sie versagt nie im Falle der Existenz beider Isomeren; doch darf sie nicht, wie dies bisweilen geschehen und auch in einige Lehrbücher übergegangen ist[1]), dahin verallgemeinert werden, als ob nur die normale Reihe, die Isoreihe aber gar nicht kuppele. Denn es gibt neben kaum oder sehr langsam kuppelnden Isodiazokörpern (z. B. $Br_3C_6H_2.N_2.CN$, $C_6H_5.N_2.SO_3K$) auch ziemlich rasch kuppelnde (z. B. $C_6H_5N_2.OK$ und $NO_2C_6H_4.N_2.CN$) und sogar sehr rasch kuppelnde (z. B. $NO_2C_6H_4.N_2.OK$). Die Kuppelung ist also bei fehlender Isomerie nur mit Vorsicht zur Konstitutionsbestimmung zu verwerten, und hat deshalb bisweilen, z. B. bei den Diazoäthern (s. diese), zu unrichtigen Schlüssen geführt. Denn wie die meisten chemischen Reaktionen, so weist auch die Farbstoffbildung für Synkörper und Antikörper nur graduelle Unterschiede auf. Und gegenüber dem Einwand[2]), dass angeblich „diese Formeln eine befriedigende Erklärung für die verschiedene Kuppelungsfähigkeit nicht geben können", sei nochmals betont, dass die raschere Kuppelung der Synkörper ebenso wie ihre grössere Reaktionsfähigkeit im allgemeinen durch ihren grösseren Energieinhalt und letzterer wieder durch die weniger symmetrischen Konfigurationsformeln befriedigend erklärt wird.

c) Durch intramolekulare Zersetzung.

Nur die normalen Diazokörper zerfallen direkt im Sinne der Gleichung:

$$Ar.N_2.X = ArX + N_2,$$

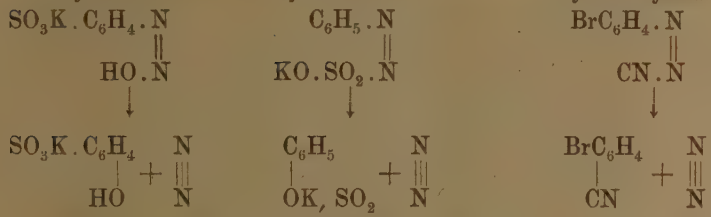
zeigen also als solche die typische Diazospaltung. Dies bedeutet nach dem Prinzipe der intramolekularen Reaktion räumlich benachbarter Gruppen, dass Ar und X die Nachbarstellung einnehmen, dass also die normale Reihe die Synreihe ist. Diese Diazospaltung ist dem Zerfall der Synaldoxime in Wasser und Nitrite vergleichbar:

$$\begin{array}{ccccc} Ar.N & & Ar & & N \\ \| & \longrightarrow & | & + & \| \\ X.N & & X & & N \end{array}; \qquad \text{analog} \qquad \begin{array}{ccc} H.C.C_6H_5 & & H \\ \| & \longrightarrow & | \\ HO.N & & HO \end{array} + \begin{array}{c} C.C_6H_5. \\ \| \\ N \end{array}$$

Für jede der drei Gruppen sei je ein Beispiel angeführt:

---

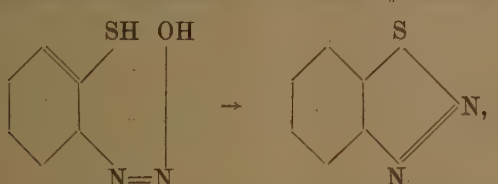
[1]) Vergl. z. B. Anschütz, Lehrb. d. organ. Chem. 2, 105.
[2]) Ebenda 2, 103.



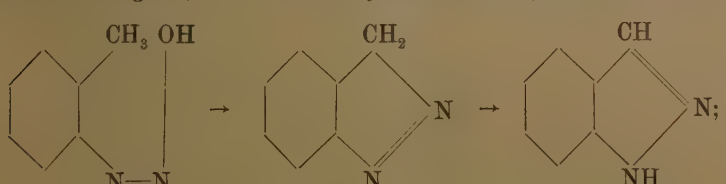
Bei den sogen. Isodiazokörpern treten diese intramolekularen Zersetzungen nicht oder viel langsamer auf. Sie sind daher Antikörper mit Gegenstellung der Gruppen Ar und R, gemäss dem obigen Symbol. Ob die Antikörper (ähnlich wie die Fumarsäure beim Uebergang in Maleïnsäureanhydrid) beim Erwärmen sich zuerst in die Synkörper umlagern, ehe sie zerfallen, ist zwar wahrscheinlich, aber nicht bestimmt nachgewiesen.

d) Durch Bildung von inneren Anhydriden (Ringen).

Nur die normalen Diazokörper bezw. die hierbei reagierenden Diazohydrate bilden analog den Cis-Aethylenkörpern direkt innere Anhydride; so entstehen nach P. Jacobson[1]) statt der Ortho-Thiodiazophenolhydrate unter Austritt von Wasser „Diazosulfide“:



nach Bamberger[2]) aus orthomethylierten Diazohydraten „Indazole“:



denn diese Reaktionen sind, trotzdem die freien normalen Diazo-

[1]) Ann. Chem. **277**, 209.
[2]) Ann. Chem. **305**, 289.

hydrate nicht isoliert werden können, nur auf diese Zwischenprodukte zurückzuführen, da sich die Ringbildungen in einer „normalen Diazolösung“ vollziehen, und in einer solchen Syndiazohydrate (und nicht Antidiazohydrate) enthalten sind.

Auch die längst bekannte Bildung der sogen. freien Diazophenole (Chinondiazide) aus den sogen. Diazophenolsalzen (Oxydiazoniumsalzen) durch Kali ist analog zu formulieren (vergl. S. 55); das durch Umlagerung erzeugte Syndiazohydrat anhydrisiert sich folgendermassen:

Analog reagierende Antidiazokörper sind auch hier aus dem oben angeführten Grunde (Nichtreaktion der in Gegenstellung befindlichen Gruppen) nicht bekannt.

Die Antireihe zeigt überhaupt meist einen so eindeutigen Azocharakter, dass die Azoformel für die längst bekannten Repräsentanten, die Antisulfonate $Ar.N:N.SO_3Me$ von jeher aufgestellt, für die jüngst entdeckten Anticyanide $Ar.N:N.CN$ niemals bezweifelt und schliesslich auch für anfangs als Nitrosaminsalze angesehenen Diazotate $Ar.N:N.OMe$ jetzt allgemein anerkannt worden ist.

Bildungsweise stereoisomerer Diazokörper.

Die einzige allgemeine Bildungsweise von Diazokörpern ist die aus Diazoniumsalzen; dieselbe vollzieht sich glatt meist nur in alkalisch bleibender Lösung und ist trotz ihrer einfachen empirischen Formulierung:

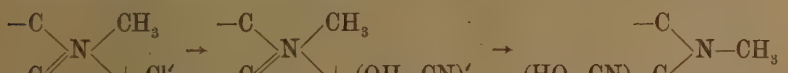
$$Ar.N_2.Cl + K(OK,\ CN,\ SO_3K) = ClK + Ar.N_2.(OK,\ CN,\ SO_3K)$$

nicht, wie man mit Kekulé lange Zeit annahm, eine einfache Substitution; vielmehr folgt aus den oben bewiesenen Formeln der Diazoniumsalze und der Diazoverbindungen, dass diese Reaktion eine Umlagerung des Diazoniumtypus in den Diazotypus bedeutet und deshalb (zunächst ohne Rücksicht auf Stereoisomerie) so zu formulieren ist:

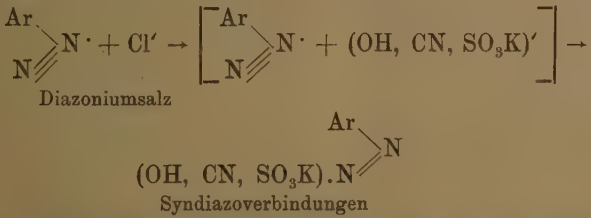
$$\begin{matrix} Ar \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!N:N + K(OK,\ SO_3K,\ CN) = KCl + Ar.N:N.(OK,\ SO_3K,\ CN)$$

wonach das neu eintretende Radikal nicht an die Stelle des austretenden tritt, also nicht an das ursprünglich fünfwertige, sondern an das dreiwertige Stickstoffatom gebunden wird. Dieser Uebergang der

ammoniumähnlichen Diazoniumsalze in die indifferenten Diazokörper ist allgemein dem Uebergang der Ammoniumsalze in Ammoniakderivate durch alkalisch reagierende Stoffe, d. i. durch Hydroxylion vergleichbar; im speziellen ist er ganz analog der Umwandlung solcher Ammonsalze, die eine doppelte oder dreifache Bindung am Ammoniumstickstoff aufweisen, wie sie auch bei Diazoniumsalzen vorhanden ist. Wie die Salze mit doppelter Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, z. B. die Chloride des Methylphenylacridiniums, des Cotarnins, die zahlreichen chinoïden Farbstoffsalze u. s. w. durch Alkalien (oder Alkalicyanide) zwar zuerst in die labilen, alkaliähnlichen, stark basischen echten Ammoniumhydrate (oder in Ammoniumcyanide) verwandelt werden, letztere aber mehr oder minder rasch durch Wanderung des vom Stickstoff abdissociierten Hydroxyls (oder Cyans) zum Kohlenstoff zu indifferenten Pseudoammonbasen (oder Pseudosalzen) isomerisiert werden [1]):



genau so verwandeln sich die Diazoniumsalze (mit dreifacher Stickstoffbindung) durch Kali, Kaliumcyanid und Kaliumsulfit in die entsprechenden Syndiazokörper, indem die vom Ammoniumstickstoff abdissociierten Gruppen sich an dem Ammoniakstickstoff festsetzen:

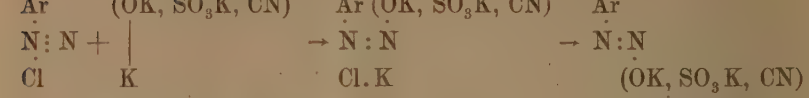


Die Syndiazokörper können danach auch als „Pseudodiazoniumverbindungen“ bezeichnet werden.

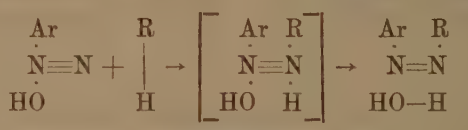
Berücksichtigt man nun, dass aus Diazoniumsalzen primär stets Syndiazokörper und erst sekundär, durch deren Umlagerung, Antidiazokörper entstehen, so hat man diese Reaktion schliesslich im räumlichen Sinne folgendermassen zu formulieren:

---

[1]) Hantzsch u. Kalb, Berl. Ber. **32**, 3190; Hantzsch u. Osswald, Berl. Ber. **33**, 278.



Thatsächlich wird natürlich wohl, da aus Diazoniumsalzen in alkalischer Lösung nachweislich zuerst Diazoniumhydrat entsteht, dieses letztere mit den Alkaliverbindungen reagieren; auch könnte man vor der Bildung der Syndiazokörper die eines Additionsproduktes annehmen, da ein solches in anderen Fällen (s. p. 57) wirklich isolierbar ist.



Jedenfalls ist hiermit veranschaulicht, warum aus Diazoniumsalzen primär Syndiazokörper hervorgehen: das Diazoniumsalz oder richtiger das Diazoniumhydrat wird sich mit der reagierenden Substanz räumlich so orientieren, dass die austretenden Gruppen einander benachbart werden; dadurch kommt auch die eintretende Gruppe R zum Benzolrest Ar in Nachbarstellung; sie wird also auch in Nachbar-(Syn)stellung fixiert und erzeugt deshalb einen Syndiazokörper.

Eine zweite, jedoch nicht so allgemeine Bildungsweise von Diazokörpern ist die aus Hydrazinderivaten durch Oxydation:

$$Ar.NH.NHR + O = H_2O + Ar.N{:}N.R$$

z. B. die Entstehung von Diazosulfonaten aus Hydrazinsulfonaten durch Quecksilberoxyd nach E. Fischer. Sie führt meist (anscheinend direkt) zu Antikörpern; ob auch hierbei primär Synkörper entstehen, bleibt dahingestellt.

Spezielle Bildungsweisen sind nur wichtig für die Diazotate.

Syndiazotate entstehen aus Nitrososäureaniliden durch Kali [1]):

$$Ar.N(NO).COCH_3 + 2KOH = Ar.N{:}N.OK + KOCOCH_3 + H_2O,$$

welche Reaktion auf p. 44 erläutert bezw. erklärt werden wird. Ferner durch Reduktion von sogenannten diazobenzolsauren oder nitraminsauren Salzen:

$$Ar.N_2O.OK + 2H = H_2O + Ar.N{:}N.OK.$$

Warum hierbei Syndiazotate entstehen, bleibt so lange unerklärt, als die Konstitution bezw. die Isomerie zwischen Nitraminen und

[1]) Bamberger, Berl. Ber. 27, 915 u. a. a. O.

sogenannten Isonitraminen (Nitrosohydroxylaminen) noch nicht aufgeklärt ist. Denn ebenso unerklärt ist das umgekehrte:

Antidiazotate entstehen durch Reduktion von isonitraminsauren Salzen (während die Reduktion von Nitraminsalzen zu Syndiazotaten führt). Dagegen ist es selbstverständlich, dass Reaktionen, die erst bei höherer Temperatur auftreten, stets die stabileren Antidiazotate liefern. Nur ist aus demselben Grunde derartigen Bildungsweisen keine Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung zuzuschreiben, wie dies wiederholt, auch neuerdings noch [1]) versucht worden ist. So entstehen Antidiazotate aus sekundären Nitrosaminen [2]) sowie aus o- und p-Oxybenzylphenylnitrosaminen [1]) durch Erhitzen mit Kali:

$$Ar.NCH_3.NO \rightarrow Ar.N{:}N.OK$$

$$Ar.N\begin{matrix}<^{NO}\\ CH_2.C_6H_4.OH\end{matrix} \rightarrow Ar.N{:}N.OK$$

Ferner entstehen Antidiazotate synthetisch aus zwei Körpern mit je einem Stickstoffatom, nämlich aus Anilinbasen durch Amylnitrit und Natriumäthylat [3]) sowie aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin in alkalischer Lösung [4]):

$$C_6H_5NO + H_2NOH + KOH = C_6H_5N{:}N.OK + 2H_2O.$$

Der vom Entdecker dieser bemerkenswerten Reaktion gezogene Schluss, dass auch die freien Wasserstoffverbindungen deshalb die analoge Konstitution (Ar.N:N.OH und nicht Ar.NH.NO) besitzen, ist jedoch nicht beweiskräftig, da die Verbindungen $Ar.N_2OH$ eben tautomer sind; man könnte z. B. analog (aber bekanntlich mit Unrecht) aus der Konstitution des Natracetessigäthers $CH_3.C(ONa){:}CH.COOC_2H_5$ schliessen, dass der freie Acetessigäther ein Enol $CH_3.C(OH){:}CH.COOC_2H_5$ wäre.

Spezielle Eigentümlichkeiten treten bei keiner der bisher besprochenen Gruppen von stereoisomeren Diazokörpern auf; wird dagegen in den Diazotaten das Metall durch Wasserstoff ersetzt, so zeigen sich — infolge der bekannten Beweglichkeit des Wasserstoffs — bei den so resultierenden Wasserstoffverbindungen ArN_2OH eigentümlich komplizierte (obgleich nicht prinzipiell neue) Erscheinungen.

---

[1]) Bamberger, Ann. Chem. **313**, 97.
[2]) Bamberger, Berl. Ber. **33**, 1957.
[3]) Bamberger, Berl. Ber. **27**, 1948.
[4]) Bamberger, Berl. Ber. **28**, 1218.

Diazohydrate und primäre Nitrosamine.

Isomere Diazohydrate Ar.N:N.OH existieren nicht, was mit Bezug auf gewisse, missverständliche Aeusserungen (z. B. von Bamberger Ann. Chem. **313**, 96) zu betonen ist. Der Grund hierfür liegt darin, dass Syndiazohydrate $\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{HO.N}\end{matrix}$ nicht in freiem Zustande isolierbar sind; teils weil sie äusserst leicht schon in Lösung in Phenole und Stickstoff zerfallen, teils weil sie sich zu ionisierten Diazoniumhydraten oder zu Antidiazohydraten isomerisieren. Man kann jedoch daraus, dass Syndiazotate (entsprechend den Synaldoximsalzen) in wässeriger Lösung weitgehend und stets stärker hydrolysiert sind, als Antidiazotate, sicher schliessen, dass Syndiazohydrate schwächere Säuren sind, als Antidiazohydrate [1]).

Die isolierbaren Verbindungen ArN_2OH stehen zur Antireihe in Beziehung, da sie nur aus Antidiazotaten gebildet werden. Dass diese Wasserstoffverbindungen tautomer sind, ist längst bekannt; sie sind bald für echte Diazohydrate, bald für primäre Nitrosamine gehalten worden (siehe Einleitung). Völlig geklärt sind diese Verhältnisse erst durch die kürzlich nachgewiesene Existenzfähigkeit dieser Verbindungen in zwei gesonderten Formen, als Diazohydrate und als primäre Nitrosamine, womit zugleich auch die Strukturisomerie eines rein anorganischen Atomkomplexes ($N_2OH{=}N{:}N.OH$ und $.NH.NO$) zum erstenmal realisiert ist [2]).

Antidiazohydrate $\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{N.OH}\end{matrix}$ sind die direkt aus den Antidiazotaten durch Säuren abscheidbaren Isomeren. Sie sind zwar sehr veränderlich, erweisen sich aber doch mit Bestimmtheit durch ihre direkte Reaktion mit Phosphorchloriden, Acetylchlorid und Phenylisocyanat als echte Hydroxylverbindungen und durch direkte Salzbildung mit trockenem Ammoniak (Ammoniakreaktion) [3]) in fester Form und in ätherischer Lösung als echte Säuren.

Primäre Nitrosamine Ar.NH.NO entstehen aus den Antidiazohydraten durch Wanderung des abdissociierbaren Wasserstoffs vom Sauerstoff zum Stickstoff:

$$\begin{matrix}\mathrm{Ar.N}\\ \mathrm{N.OH}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}\mathrm{Ar.NH}\\ \mathrm{NO}\end{matrix}$$

[1]) Hantzsch u. Gerilowski, Berl. Ber. **28**, 2004.
[2]) Hantzsch u. Pohl, Berl. Ber. **35**, Ferienheft.
[3]) Hantzsch u. Dollfus, Berl. Ber. **35**, 226.

Diese Isomerisation erfolgt, entsprechend der leichten Atomverschiebung in anorganischen Atomkomplexen, so ausserordentlich rasch, dass die beiden Isomeren nur in einigen Fällen isoliert werden können. Und auch dann isomerisieren sich die freien Antidiazohydrate langsam meist schon in festem Zustande, sehr rasch in Lösung, so dass z. B. wässerige und benzolische Lösungen aus Antidiazohydraten thatsächlich solche von primären Nitrosaminen sind. Abgesehen von dem Unterschied in der Farbe — Antidiazohydrate sind farblos, Nitrosamine gelb — sind die primären Nitrosamine entsprechend ihrer Formel Ar.NH.NO indifferent gegen die auf Antidiazohydrate wirkenden Reagenzien auf Hydroxylverbindungen; als Pseudosäuren sind sie ferner Nichtelektrolyte von neutraler Reaktion, die mit trockenem Ammoniak keine Ammonsalze bilden. Mit β-Naphtol kuppeln sie, aber langsamer als die isomeren Antidiazohydrate. Analog den sekundären Nitrosaminen geben sie bei Ausschluss von Wasser durch Salzsäure Chlorhydrate, werden aber durch wässerige Säuren teils unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt, teils (namentlich in grosser Verdünnung) langsam in Diazoniumsalze zurückverwandelt. In wässeriger Lösung zeigen die primären Nitrosamine fast denselben Polarisationswert wie die sekundären Nitrosamine[1]). Durch Alkalien regenerieren sie anscheinend momentan Antidiazotate.

Nitrososäureanilide (Acylnitrosamine) Ar.NX.NO; z. B. Nitrosoacetanilid $C_6H_5.N(COCH_3).NO$ sollen nach Bamberger wegen gewisser diazoähnlicher Reaktionen (s. unten), nach Brühl wegen ihres optischen Verhaltens möglicherweise „diazoähnliche Gebilde“ von noch unbestimmter Konstitution sein, etwa Diazoacetate $Ar.N:N.OCOCH_3$ oder gar Diazoniumacetate $Ar.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}.OCOCH_3$. Nach Ansicht des Verfassers sind sie zweifellos echte Nitrosoverbindungen, da sie durch Nitrosierung aus Säureaniliden entstehen, wieder in letztere zurückverwandelt werden und sich auch physikalisch nicht wie Acetate bezw. Salze verhalten[2]). Die Bildung von Nitrososäureaniliden aus Diazotaten

---

[1]) De Bottens, Zeitschr. Elektrochem. 8, 346; woselbst der obige Schluss indes nicht gezogen worden ist, weil diese Verbindungen ohne Berücksichtigung der bereits publizierten Resultate von Hantzsch u. Engler (Berl. Ber. **32**, 1710) irrtümlich in wässeriger Lösung als „Isodiazohydrate“ angeführt werden, während sie unter diesen Umständen vielmehr primäre Nitrosamine sind.

[2]) Diazoniumacetate sind ausserdem in dissociiertem Zustande bereits bekannt, und sind natürlich echte Salze. Deshalb darf auch nicht, wie dies von Bamberger und auch neuerdings wieder (Z. Elektrochem. 8, 341) geschieht,

und Säurechloriden [1]) ist angesichts der nachgewiesenen Uebergänge: Syndiazotat → Antidiazotat → Antidiazohydrat → primäres Nitrosamin gerade bei ihrer Auffassung als Acylnitrosamine leicht verständlich; auch bei ihrer Rückverwandlung in Syndiazotate (s. p. 40) braucht man nur eine primäre Addition von Alkali an die Nitrosogruppe anzunehmen, wie sie sich an der Nitrogruppe bei gewissen Nitrokörpern thatsächlich vollzieht.

$$\left(-NO \rightarrow N{<}^{OK}_{OH}, \text{ analog wie } -NO_2 \rightarrow NO^{OK}_{OH(OC_2H_5)}\right).$$

In diesem Additionsprodukt werden sich die miteinander reagierenden (als Essigsäure austretenden) Gruppen in Nachbarstellung orientieren und damit notwendigerweise Syndiazotat zurücklassen:

$$\begin{matrix} Ar \\ \dot{N}{-}NO \\ CH_3\dot{C}O \end{matrix} + KOH \rightarrow \left\{ \begin{matrix} Ar\ \dot{O}K \\ \dot{N}{-}\dot{N} \\ CH_3\dot{C}O\ \dot{O}H \end{matrix} \right\} \rightarrow \begin{matrix} Ar\ \dot{O}K \\ \dot{N}{=}N \\ CH_3CO{-}OH(K) \end{matrix}$$

Das „diazoähnliche" Verhalten der Acylnitrosamine zeigt also, gleich dem der primären Nitrosamine selbst, nichts weiter als dass beide leicht in Diazokörper übergehen, berechtigt aber nicht, sie für wirkliche Diazokörper zu halten.

Und wenn die Nitrososäureanilide auch mit Benzol, Thiophen, Pyridin u. a. ähnlich wie Diazoverbindungen reagieren [2]), so braucht man nur das obige Reaktionsschema entsprechend umzuformen, um z. B. die Bildung von Diphenyl folgendermassen darzustellen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \dot{N}{-}NO \\ CH_3\dot{C}O \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} = \left[\begin{matrix} C_6H_5\ C_6H_5 \\ \dot{N}{-}\dot{N} \\ CH_3\dot{C}O\ \dot{O}H \end{matrix} \right] = \begin{matrix} C_6H_5{-}C_6H_5 \\ N{\equiv}N \\ CH_3CO{-}OH \end{matrix}$$

was deshalb geschehen darf, weil bekanntlich die betreffenden Stoffe wenigstens spurenweise dissociiert sind.

Uebergänge zwischen Diazonium-, Syn- und Antidiazoverbindungen.

Ganz entsprechend den Beziehungen zwischen Ammoniumsalzen und Ammoniakderivaten sind Diazoniumsalze säurestabil, Diazokörper

---

die Formel der Diazoniumacetate für eine tautomere Formel der Nitrososäureanilide angesehen werden. Beide Körper sind echte Isomere, und überhaupt nicht in einander überzuführen, also durchaus nicht Tautomere.

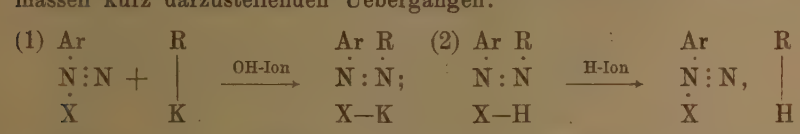
[1]) v. Pechmann, Berl. Ber. **27**, 656; Bamberger, ebenda **27**, 915.

[2]) Bamberger, Berl. Ber. **30**, 366.

alkalistabil. Diazoniumsalze verwandeln sich also durch Hydroxylion in Diazokörper, Diazokörper durch Wasserstoffion in Diazoniumsalze. Doch sind diese Umwandlungen unter gewissen Bedingungen eigenartig kompliziert, indem sie bisweilen nur unvollständig sind, also zu Gleichgewichten verschiedener Diazotypen führen. Dies gilt namentlich für die

1. Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindungen.

Bei diesen, nach den Entwicklungen auf p. 38 bis 40 folgendermassen kurz darzustellenden Uebergängen:



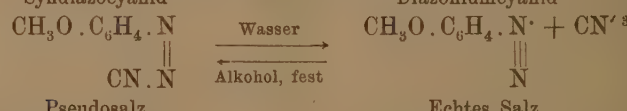
wird man wohl die Bildung eines in gewissen Fällen auch existenzfähigen, meist aber hypothetischen Zwischenproduktes $\overset{Ar}{X}\!>\!N\!-\!N\!<\!\overset{R}{H}$ anzunehmen haben, das unter spontanem Zerfall, je nachdem durch Basen XH oder durch Säuren RH abgespalten wird, entweder Diazonium- oder Syndiazoverbindungen liefert (vergl. p. 40 u. 57).

Die Umlagerungen von Diazoniumsalzen in Syndiazokörper sind aber meist nur bei grossem Ueberschuss des umlagernden Alkalisalzes und bei erheblicher Konzentration von Hydroxylion (fast) total; ohnedem aber, namentlich in wässeriger Lösung, nur partiell, so dass ein Gleichgewicht zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindung gebildet wird. Diese bisweilen ziemlich verwickelten Verhältnisse werden am einfachsten umgekehrt, d. i. von den Syndiazokörpern aus betrachtet. Wie schon auf p. 39 gezeigt worden ist, können die Syndiazoverbindungen wegen ihrer Entstehung „Pseudodiazoniumverbindungen“ genannt werden; aber auch wegen ihres Verhaltens, da sie sich wie Pseudobasen und Pseudosalze in die Salze der echten Basen zurückverwandeln lassen. Während diese Rückverwandlung aber bei den Pseudoverbindungen der Kohlenstoffreihe erst durch Säuren, dann aber total erfolgt, vollzieht sie sich bei denen der Stickstoffreihe, d. i. bei den Pseudodiazonium = Syndiazokörpern bereits durch Wasser, aber nur partiell. Das heisst: die Syndiazokörper zeigen in wässeriger Lösung (als Pseudodiazoniumverbindungen) Ionisationsisomerie; sie werden (ähnlich vielen Pseudosalzen und Pseudosäuren) durch Uebergang in wässerige Lösung mehr oder minder vollständig in die Ionen der isomeren echten, im festen Zustande nicht existenzfähigen Diazo-

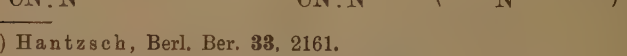
niumverbindungen verwandelt, während sie in indifferenten, nicht wässerige Lösungen unverändert als Synkörper übergehen. Eine solche wässerige Lösung ist also ein Gleichgewicht zwischen undissociierter Syndiazoverbindung und dissociierter Diazoniumverbindung; dieselbe kann sehr zweckmässig eine „normale Diazolösung" genannt werden [1]).

a) Die Beziehungen zwischen Syndiazocyaniden und (dissociierten) Diazoniumcyaniden

sind am einfachsten und deshalb zuerst zu behandeln. Von den Anisolderivaten $CH_3O.C_6H_4.N_2.CN$ kennt man sogar im festen Zustand alle drei Isomeren (Diazoniumcyanid, Syndiazocyanid, Antidiazocyanid) — freilich das farblose Diazoniumcyanid nur mit 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Blausäure, wodurch es aber gerade vor Umlagerung in das Syncyanid geschützt wird [2]). Das farbige und in allen organischen Lösungsmitteln farbig lösliche Syncyanid ist auch in der alkoholischen farbigen Lösung fast nur als Nichtelektrolyt, also als unveränderter Azokörper enthalten. Dagegen ist die genügend verdünnte wässerige Lösung (fast) farblos und (fast) ein so vollkommener Elektrolyt wie Kaliumcyanid. Das Syndiazocyanid isomerisiert sich also, aber nur in wässeriger Lösung, als ein „Pseudosalz" zu den Ionen des Diazoniumcyanids, des echten Salzes; bei Entfernung des Wassers tritt natürlich umgekehrt der rückläufige Vorgang auf:



Derartige Diazocyanide mit äusserst starker Tendenz zur Ionisationsisomerie bestehen also in Lösung je nach der Natur des Lösungsmittels in zwei isomeren Zuständen. Andere Syncyanide, z. B. Monobromdiazocyanid $BrC_6H_4.N_2.CN$, zeigen diese Isomerisationstendenz in geringem Grade, geben also in wässeriger Lösung eine „normale Diazocyanidlösung" als Gleichgewicht beider Zustände:



[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **33**, 2161.

[2]) Hantzsch u. Euler, Berl. Ber. **34**, 4166.

[3]) Detailliert würden sich diese Uebergänge, ähnlich den Ausführungen auf p. 48, unter Annahme hydratischer Zwischenprodukte formulieren lassen.

Noch andere Cyanide, z. B. das Tribromsyncyanid, sind auch in wässeriger Lösung fast unverändert als solche gelöst, also überhaupt nicht mehr merklich in Diazoniumcyanide dissociiert. In minimaler Menge müssen jedoch Diazoniumcyanide in allen Lösungen vorhanden sein, selbst wenn sie elektrochemisch nicht mehr nachweisbar sind, da alle Syncyanide, ähnlich dem ebenfalls nur wenig dissociierten Quecksilberchlorid, dennoch unter allen Umständen mit Silbernitrat reagieren.

Somit sind für die Diazocyanide alle drei isomere Zustände nachgewiesen, wie sie die hier entwickelte Theorie der Diazoverbindungen erfordert:

Diazoniumcyanide	Syndiazocyanide	Antidiazocyanide
(1) $Ar.N^{\cdot} + CN'$	(2) $Ar.N$	(3) $Ar.N$
$\vdots\vdots$	$\|\|$	$\|\|$
N	$CN.N$	$N.CN$

b) Beziehungen zwischen Syndiazosulfonaten und (dissociierten) Diazoniumsulfiten.

Syndiazosulfonate werden wahrscheinlich ebenfalls eine Tendenz haben, sich in wässeriger Lösung partiell zu den Ionen der Diazoniumsulfite zu isomerisieren, weil sie sehr leicht die Reaktionen der Sulfite zeigen. Doch ist dieser jedenfalls nur untergeordnete Vorgang noch nicht genauer untersucht. Besonders wichtig sind aber die analogen

c) Beziehungen zwischen Syndiazotaten bezw. Syndiazohydraten und (dissociierten) Diazoniumhydraten.

Feste Syndiazotate sind in wässeriger Lösung stets, meist sogar weitgehend hydrolytisch gespalten. Die hierdurch primär erzeugten Syndiazohydrate $\begin{matrix} Ar.N \\ \vdots\vdots \\ HO.N \end{matrix}$ bleiben zwar zum Teil bestehen, als diejenigen Anteile, welche die direkte Spaltung in Stickstoff und Phenol erleiden; sie isomerisieren sich aber auch zum Teil zu dissociierten Diazoniumhydraten, werden dadurch aus dem primären hydrolytischen Gleichgewichte entfernt und deshalb zum Teil nachgebildet. Hierdurch erklärt sich die viel stärker als bei normal hydrolysierten Salzen mit steigender Verdünnung wachsende „abnorme Hydrolyse der Syndiazotate“ [1]). Danach besteht in der wässerigen Lösung (qualitativ ausgedrückt) folgendes Gleichgewicht:

[1]) Hantzsch u. Davidson, Berl. Ber. **31**, 1621.

$$\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ NaO.N \end{matrix} \underset{nNaOH}{\overset{nH_2O}{\rightleftharpoons}} NaOH + \left[\begin{matrix} Ar:N \\ \| \\ HO.N \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} Ar.N^{\cdot} + OH' \\ \| \\ N \end{matrix} \right]$$

Noch deutlicher übersieht man diese Erscheinung umgekehrt: d. i. beim Uebergang von Diazoniumsalzen in normale Diazotate durch Alkalien unter Vermittelung von Diazoniumhydrat[1]). Diese Reaktion ist nur in konzentrierter wässseriger Lösung und bei starkem Ueberschuss von Alkali (fast) vollständig, was nicht nur elektrochemisch, sondern auch kalorimetrisch durch Messung der Wärmetönung von Systemen ($C_6H_5N_2OH + nNaOH$) nachgewiesen wurde. Dieser Vorgang bedeutet natürlich eine mit zunehmender Menge der Hydroxylionen fortschreitende Umlagerung des Diazoniumhydrats zu Syndiazohydrat. Deshalb fungiert Diazoniumhydrat, trotzdem es eine starke Base ist, doch gleichzeitig als eine „Pseudosäure". Diese Verhältnisse werfen auch Licht auf den Zustand einer normalen Diazohydratlösung, die z. B. in Systemen $ArN_2Cl + NaOH = NaCl + ArN_2OH$ vorliegt. Deren dissociierter Anteil ist unzweifelhaft Diazoniumhydrat, der undissociierte Anteil wird aber, da solche undissociierte Ammoniumhydrate, die sich intramolekular zersetzen oder umlagern können, nicht bekannt sind (p. 39), schwerlich undissociiertes, sondern vielmehr isomerisiertes Diazoniumhydrat sein, also Syndiazohydrat darstellen; wobei entsprechend den Darlegungen auf p. 45 ein hydratisches Verbindungsglied $\begin{matrix} Ar \\ HO \end{matrix}\!>\!N\!-\!N\!<\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$ zwischen beiden angenommen werden kann, das in der Schwefelreihe (p. 57) wirklich existiert. Man bekommt daher etwa folgendes Bild für eine normale Diazohydratlösung:

$$\begin{matrix} Ar.N^{\cdot} + OH' \\ \| \\ N \end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} Ar.N.OH \\ | \\ HO.N.H \end{matrix} \right] \rightleftharpoons \begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ HO.N \end{matrix}$$

Diazoniumhydrat — Syndiazohydrat

deren Zustand durch Säuren einseitig zu Gunsten des Diazoniumtypus, durch (überschüssige) Alkalien einseitig zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben wird.

Ein solcher Zustand stellt übrigens kein Unikum dar; im Gegenteil hat man bekanntlich für wässerige Ammoniak- und Aminlösungen

---

[1]) Hantzsch u. Davidson, Berl. Ber. **31**, 1612.

ganz ähnliche Gleichgewichte anzunehmen, wobei das Zwischenglied, das undissociierte Ammoniumhydrat ebenfalls nicht isolierbar ist.

$$H_4N^{\cdot} + OH' \rightleftarrows [NH_4.OH] \rightleftarrows NH_3, H_2O.$$

Derartige Gleichgewichte existieren aber nicht nur in Lösungen, sondern bisweilen auch im festen Zustande. Denn höchst wahrscheinlich gilt ganz analoges wie für die bisher behandelten Diazolösungen auch für gewisse feste Diazokörper.

d) Beziehungen zwischen Syndiazohaloiden und Diazoniumhaloiden.

Es sind nämlich feste Diazobromide, Jodide und Rhodanide als feste Gleichgewichte von Diazoniumhaloiden und Syndiazohaloiden[1]) anzusehen auf Grund folgender Thatsachen: Alle Diazobromide, Jodide und Rhodanide, welchen farblose Diazoniumionen und farblose Sauerstoffsalze, sowie auch farblose Diazochloride zugehören, sind in festem Zustande farbig; ferner steigt mit zunehmender Intensität der Farbe auch die Explosibilität; beide sind wiederum von der Natur des Benzolrestes, vor allem aber von der Natur des Halogens abhängig gemäss folgender Skala:

Diazochloride	Diazobromide	Diazorhodanide	Diazojodide
farblos	schwach farbig	stark farbig	intensiv farbig
kaum explosiv	wenig explosiv	sehr explosiv	äusserst explosiv

Da nun Diazoniumsalze zusammengesetzte Ammoniumsalze sind und sämtliche Alkali- und Ammoniumhaloide farblos sind, so kann die Körperfarbe oben erwähnter Diazohaloide schwerlich den Diazoniumhaloiden zukommen. Da aber andererseits Syndiazohaloide Ar.N:N.X als Analoga der farbigen Syndiazocyanide Ar.N:N.CN farbig, zugleich aber auch als Verbindungen vom Typus des Jodstickstoffs explosiv sein werden, so ist das Auftreten bezw. die gleichzeitige Zunahme der Farbe und Explosibilität in obiger Reihe ungezwungen nur durch die Annahme zu deuten, dass dieselbe ein festes Gleichgewicht von farblosem Diazoniumhaloid und farbigem Syndiazohaloid

$$\left[\begin{array}{ccc} Ar.N.(Br, SCN, J) & \rightleftarrows & Ar.N \\ \| & & \| \\ N & & (Br, SCN, J).N \end{array}\right]$$

darstellt, welches bei den Bromiden am wenigsten, bei den Jodiden am meisten zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben ist, und das

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. 33, 2179.

bei den Chloriden (fast?) vollständig in den Diazoniumtypus, andererseits bei den Cyaniden (fast) vollständig in den Syndiazotypus übergeht. Bemerkenswert ist auch, dass das Gleichgewicht mit sinkender Temperatur zu Gunsten des Diazoniumtypus verschoben wird [1]). Denn manche Haloide sind bei -60^0 fast farblos und werden mit steigender Temperatur immer intensiver farbig. — In der farblosen wässerigen Lösung ist natürlich das Syndiazohaloid (analog wie z. B. Anisolsyndiazocyanid) vollkommen zu Diazoniumhaloid isomerisiert.

Auch die farbigen, äusserst unbeständigen Doppelverbindungen von Diazohaloiden mit Cuprohaloiden, z. B. $C_6H_5N_2Br$, Cu_2Br_2, dürften analog wie die farbigen Diazohaloide aufzufassen sein.

Diese Verhältnisse zeigen sehr deutlich, dass die blosse neutrale Reaktion und der Salzcharakter von Diazosalzlösungen noch keineswegs, wie Bamberger meint, als Beweise für die Blomstrandsche Formel der Diazosalze genügen.

2. Die Beziehungen zwischen Syn- und Antidiazoverbindungen

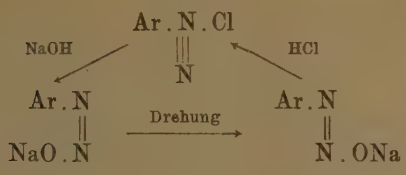
sind grösstenteils schon in ihrer auf p. 32 bis 38 gegebenen Charakterisierung enthalten. Hinzuzufügen ist nur, dass, so leicht sich im allgemeinen Synkörper zu Antikörpern isomerisieren, doch gewisse Synkörper (z. B. $Br_3C_6H_4N_2.CN$) so beständig sind, dass sie sich kaum umlagern lassen. In solchem Falle können deren Benzolsulfinsäure-Additionsprodukte $Ar.N(SO_2C_6H_5).NH.R$ (s. p. 26) die Umlagerung vermitteln, da diese bei der Wiederabspaltung der Benzolsulfinsäure durch Alkalien die Antiderivate liefern. Die Rückverwandlung von Anti in Syn ist direkt ebenso wenig möglich, als die direkte Rückverwandlung von Cis- in Trans-Aethylenkörper. Indirekte Rückverwandlungen der Antidiazotate in Syndiazotate werden durch die auf p. 44 näher erläuterte Zersetzung der Nitrososäureanilide vermittelt:

Antidiazotat		Acylnitrosamin		Syndiazotat
$Ar.N$		$Ar.N.COCH_3$		$Ar.N$
$\|\|$	$\rightarrow$	$\|$	$\rightarrow$	$\|\|$
$N.OK$		NO		$KO.N$

sowie natürlich auch durch die Diazoniumsalze, vermittelst deren ein vollkommener Kreislauf innerhalb der drei Gruppen der Diazokörper folgendermassen möglich ist:

---

[1]) H. u. Euler, Berl. Ber. **31**, 4168.



Einfluss der Kohlenwasserstoffradikale (Ar) auf die Konstitution und Konfiguration der Diazokörper.

Dass in Diazokörpern ArN_2X die Natur des mit der Diazogruppe verbundenen Radikals X von grösstem, bestimmendem Einfluss auf die Konstitution des Diazokomplexes ist, davon handeln indirekt die meisten vorangehenden Abschnitte. Viel geringer, aber immer noch deutlich wahrnehmbar, ist der Einfluss von Substituenten im Benzolrest.

a) Die Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazokörpern folgen der Regel: Je positiver der Benzolrest (durch Einführung von Alkylen) wird, um so mehr wird der Diazoniumtypus begünstigt; je negativer der Benzolrest durch (Einführung von Halogenen) wird, um so mehr wird der Syndiazotypus begünstigt. Am schärfsten zeigt sich dies durch Vergleich der Trimethyl- und der Tribromdiazoverbindungen $(CH_3)_3C_6H_2 . N_2 . X$ und $Br_3C_6H_2 . N_2 . X$. So ist z. B. das Trimethyldiazobromid $(CH_3)_3\ C_6H_2 . N_2 . Br$ kaum explosiv und sehr wenig farbig, das Tribomdiazobromid $Br_3C_6H_2 . N_2 . Br$ äusserst explosiv und intensiv farbig; ersteres ist also eine feste Lösung mit sehr wenig, letzteres eine solche mit sehr viel Syndiazohaloid. So wird das Syncyanid $(CH_3)_3C_6H_2 . N_2 . CN$ in wässeriger Lösung fast total, das Syncyanid $Br_3C_6H_2 . N_3 . CN$ fast gar nicht zu Diazoniumcyanid-Ionen isomerisiert. So ist das Hydrat $(CH_3)_3C_6H_2 . N_2OH$ in wässeriger Lösung fast so stark wie die Alkalien, enthält also fast nur ionisiertes Diazoniumhydrat, das Hydrat $Br_3C_6H_2 . N_2OH$ ist nicht einmal so stark wie Ammoniak, enthält also nur wenig dissociiertes Diazoniumhydrat.

Zwischen diesen extremsten Gliedern schieben sich einerseits die alkylärmeren, andererseits die halogenärmeren Diazokörper als Verbindungsglieder ein: Mit abnehmender Zahl der Alkyle und zunehmender Zahl der Halogenatome werden die Diazoniumbasen immer schwächer, während umgekehrt die Syndiazokörper immer geringere Tendenz zur Ionisationsisomerie zeigen. Bemerkenswert ist hierbei nur, dass auch die Methoxylgruppe stark positiv wirkt: die Diazoverbindungen des Anisols verhalten sich wie die der Trimethylbenzole.

b) Die Beziehungen zwischen Syndiazokörpern und Antidiazokörpern werden durch die Substituenten im Benzolrest zwar auch beeinflusst, jedoch weniger regelmässig; vor allem im Sinne einer Veränderung der Isomerisationsgewindigkeit und zwar bei den Diazotaten so, dass Methylgruppen dieselbe hemmen, Halogenatome sie beschleunigen. Hiefür seien einige Beispiele angeführt: Die Isomerisation zu Antidiazotat ist beim Trimethyl- und Anisolsyndiazotat $(CH_3)_3C_6H_2.N_2OK$ und $CH_3O.C_6H_4.N_2OK$ sehr schwierig zu bewerkstelligen, sie erfolgt beim gewöhnlichen Syndiazotat $C_6H_5.N_2OK$ rasch erst über 100°, beim p-Bromderivat $BrC_6H_4.N_2OK$ schon beim Kochen, beim Syndiazotat $SO_3K.C_6H_4.N_2.OK$ bereits, obgleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur und bei den Tribrom- und p-Nitrodiazotaten $Br_3C_6H_2.N_2OK$ und $NO_2C_6H_4.N_2OK$ anscheinend momentan, so dass die betreffenden Synsalze gar nicht isolierbar sind.

Bei den stereoisomeren Diazosulfonaten[1]) liegen diese Verhältnisse meist umgekehrt; gerade die alkylierten Synsulfonate isomerisieren sich noch rascher, als das bereits äusserst labile, meist spontan explodierende, gewöhnliche Synsalz $C_6H_5N_2.SO_3K$; während im Gegenteil para- und noch mehr orthohalogenisierte Sulfonate der Synreihe relativ stabil sind.

Auch bei Diazocyaniden[2]) wirken die Halogene in o- und p-Stellung stabilisierend auf die Synkonfiguration, so dass z. B. das Tribromsyndiazocyanid nur äusserst schwierig zum Anticyanid isomerisiert werden kann. Auffallend ist, dass die einfachsten Diazocyanide $C_6H_5N_2.CN$ nicht isolierbar zu sein scheinen.

Die Nitrogruppe beschleunigt in allen drei Reihen der Synkörper alle Umlagerungen des Diazokomplexes ausserordentlich.

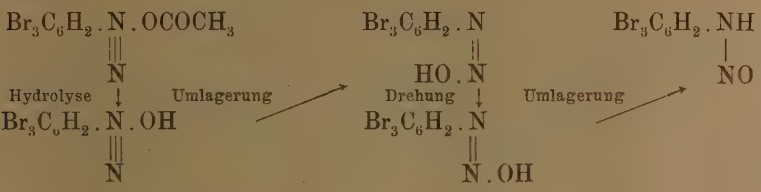
c) Die Beziehungen zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen scheinen in dem Sinne beeinflusst zu werden, dass Halogenatome im Benzolrest die Existenz des Nitrosamins begünstigen, wohl dadurch, dass sie das bewegliche Wasserstoffatom möglichst nahe zu sich heranzuziehen streben.

So ist das Tribromphenylnitrosamin $C_6H_2Br_3.NH.NO$ der beständigste Repräsentant dieser Gruppe. Daselbe erhält man — was zugleich zeigt, wie viele Zwischenphasen durch die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung übersprungen werden können —

---

[1]) H. u. Schmiedel, Berl. Ber. **27**, 3530 u. 3071.
[2]) H. u. Danziger, Berl. Ber. **30**, 2529.

direkt aus Tribromdiazoniumsalz und Natriumacetat in wässeriger Lösung:

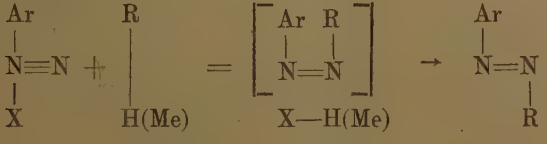


Diazokörper ohne Stereoisomerie.

Weitaus die Mehrzahl aller Diazokörper ist nur in einer einzigen Form bekannt; selbst in den drei stereoisomeren Gruppen der Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide fehlt bisweilen die eine isomere Form und zwar meist die der Synreihe, die alsdann wegen allzugrosser Isomerisationsgeschwindigkeit nicht fixiert und nur manchmal noch vorübergehend nachgewiesen werden kann. So sind z. B. Tribromdiazotat, alle nitrierten Diazotate, alle Diazophenolsulfonate und alle Diazophenolcyanide nur als Antikörper bekannt.

Doch ist auch in einigen Fällen die einzig bekannte Form ein Syndiazokörper, wohl deshalb, weil derselbe leichter intramolekular zersetzt, als isomerisiert wird. Dies gilt z. B. für die Naphtalindiazosulfonate $C_{10}H_7.N_2.SO_3K$ und das Pseudocumoldiazocyanid $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.CN$, da diese nur in einer Form bekannten Verbindungen alle Eigenschaften der Synkörper aufweisen.

Bei den zahlreichen übrigen Gruppen der Diazokörper (siehe die Zusammenstellung auf p. 3) hat sich bisher nie Isomerie nachweisen lassen. Ihren Eigenschaften nach gehören dieselben, anscheinend nur mit Ausnahme der Diazooxyde, ausschliesslich der stabilen Antireihe an. Ihrer Bildung aus Diazoniumsalzen wird wohl die Bildung eines Syndiazokörpers vorangehen, der sich jedoch (fast) momentan isomerisiert:



I. Sauerstoffverbindungen der Diazokörper.

Diazooxyde $Ar.N_2.O.N_2.Ar$.

Diese von Bamberger[1]) entdeckten Verbindungen bilden sich aus Diazoniumsalzen und Syndiazotaten, namentlich aus den p-Chlor- und p-Bromderivaten im Momente des Freiwerdens der Diazohydrate durch spontane Anhydridbildung als kaum lösliche, höchst explosible, gelbliche Pulver, die durch Säuren langsam Diazoniumsalze, durch Alkalien langsam Syndiazotate zurückbilden. Sie wurden von Bamberger ursprünglich für Diazoniumoxyde (1), dann für Diazoniumdiazotate (2), von Hantzsch von jeher für Diazooxyde (3) gehalten:

(1) $Ar.N.O.N.Ar$ (N, N)

(2) $Ar.N.O.N{:}N.Ar$ (N)

(3) $Ar.N{:}N.O.N{:}N.Ar$

Gegen die Diazoniumformel (1) spricht, dass so starke und so wasserlösliche Ammonhydrate, wie die Diazoniumhydrate, sich nie in wässeriger Lösung zu Ammoniumoxyden anhydrisieren und dass derartige Ammoniumoxyde, wenn sie existieren, schon durch schwache Säuren wie Essigsäure sofort zu Diazoniumsalzen gelöst werden sollten. Die Salzformel (2) wird ganz ähnlich dadurch ausgeschlossen, dass, da Syndiazohydrat eine äusserst schwache Säure ist, auch ein Diazoniumdiazotat, durch Säuren sofort zersetzt werden müsste. Die chemische Indifferenz der Oxyde spricht vielmehr für die Diazooxydformel (3); dieselbe wird auch dadurch gestützt, dass die den Diazohydraten mehrfach vergleichbaren, ebenfalls leicht isomerisierbaren Alkylchinoliniumhydrate sich auch in Anhydride ihrer Pseudobasen, also nicht in Ammoniumoxyde, sondern in ätherartige, den Diazooxyden ähnliche Anhydride verwandeln. Dass endlich die Diazooxyde der Synreihe zugehören, wird erstens dadurch bewiesen, dass sie aus einer normalen Diazolösung unter solchen Bedingungen entstehen, unter denen sich Antiderivate überhaupt nicht bilden, vor allem aber dadurch, dass sie durch Blausäure fast momentan in Syndiazocyanide und durch Kaliumsulfit in Syndiazosulfonate übergehen[2]). Auch ihre enorme Explosibilität steht in bester Uebereinstimmung mit der Synformel:

$$\begin{matrix} N.Ar & Ar.N \\ \| & \| \\ N & O{-}N \end{matrix}.$$

[1]) Berl. Ber. **29**, 451.

[2]) Hantzsch, Berl. Ber. **31**, 637.

Diazoäther $\overset{Ar.N}{\underset{N.O.C_nH_{2n+1}}{\vdots\vdots}}$

sind zweifellos Antikörper. Der zuerst durch v. Pechmann[1]) dargestellte Nitroester $NO_2C_6H_4.N_2.OCH_3$ ist zugleich der einzige in reinem Zustande dargestellte Repräsentant. Die Diazoester bilden sich aus Silberdiazotaten und Jodalkylen[2]), aber relativ glatt nur aus Antisilbersalzen, dagegen nur in minimalen Mengen aus Synsilbersalzen (die wahrscheinlich bereits etwas Antisilbersalz enthalten). Diese sehr zersetzlichen, meist explosiven und stets leicht kuppelnden Verbindungen wurden von ihren Entdeckern teils wegen Ueberschätzung der Kuppelung als Kriterium für die Konstitutionsbestimmung, teils wohl auch deshalb, weil dieselben Autoren damals den Isodiazotaten die Nitrosaminformel ArNMe.NO, und nur den Normaldiazotaten die Formel Ar.N:N.OMe erteilten, für normale Ester, von Hantzsch von jeher für Antiester gehalten. Da aber die Angabe Bambergers, dass sich die Diazoester zu Normaldiazotaten verseifen sollen, nach Hantzsch[3]) dahin zu berichtigen ist, dass sie umgekehrt Antidiazotate liefern und da nach obigem reine Synsilbersalze sich wahrscheinlich gar nicht in Ester überführen lassen, so spricht Bildung und Zersetzung der Diazoäther eindeutig für ihre Auffassung als Antikörper.

Die Bildung von Diazoäthern aus einer Normaldiazotatlösung durch Alkohol, eine an sich auffallende Aetherifikation, findet ihr Analogon darin, dass alle leicht umwandelbaren Ammonbasen, sowie auch die aus ihnen gebildeten Pseudobasen selbst (z. B. Methylphenylacridol) sehr leicht direkt mit Alkoholen Aether bilden. Dass hierbei gerade die Syndiazotate nicht in Synäther, sondern in Antiäther übergehen, ist begreiflich, da nach noch nicht veröffentlichten Versuchen auch Syndiazotate in alkoholischer Lösung sehr rasch in Antidiazotate übergehen.

Sogenannte Diazophenole oder Chinondiazide $O:C_6H_4:N_2$.

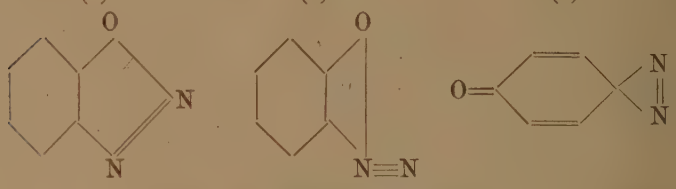
Die aus den Diazophenolsalzen oder Oxyphenyldiazoniumsalzen durch Basen unter Anhydrisierung entstehenden freien Diazophenole

$$HO.C_6H_4.N_2.Cl + KOH = KCl + H_2O + O:C_6H_4:N_2$$

[1]) Berl. Ber. **27**, 672.
[2]) Bamberger, Berl. Ber. **28**, 225.
[3]) Zufolge noch unveröffentlichter Versuche von E. Wechsler.

wurden früher fast allgemein für ringförmige Diazoanhydride (1), von Bamberger für innere Diazoniumanhydride (2) gehalten; sie sind jedoch nach einer von L. Wolf[1]) zuerst öffentlich begründeten Ansicht innere Anhydride vom Chinontypus (3) oder „Chinondiazide“:

(1) (2) (3)



also Chinone, in denen ein Sauerstoffatom durch die Diazogruppe ersetzt ist. Ihre Bildung aus den Diazophenolsalzen ist bereits auf p. 38 behandelt. Gegen Formel (1) spricht erstens die völlige Verschiedenheit der Diazophenole von den später zu besprechenden Anhydriden des Orthothiodiazophenols und der Diazotetronsäure, welche als indifferente, farblose Verbindungen sicher einen Fünfring vom Typus (1) enthalten; zweitens, dass nicht nur Ortho-, sondern auch Paradiazophenole existieren; gegen Formel (2) spricht das völlige Fehlen des Salzcharakters; für Formel (3) spricht, dass die Diazophenole, was namentlich an dem einfachsten, halogenfreien p-Diazophenol hervortritt, gleich dem Diazomethan und dem Chinon, farbige und wasserlösliche Stoffe sind, die auch, gleich manchen Chinonen, Krystallwasser zu binden vermögen. Chemisch verhalten sie sich wie echte Diazokörper, gehen also z. B. in Oxydiazosulfonate und Oxydiazocyanide über:

$$\begin{matrix} O:C_6H_4:N_2 \\ H\text{———}(SO_3K,\ CN) \end{matrix} \rightarrow HO.C_6H_4.N:N.(SO_3K,\ CN)$$

„ Verwandt den sogenannten Diazophenolen (Chinondiaziden) ist das Phenylimidochinondiazid:

das sich aus Anilidodiazoniumsalzen $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2Cl$ durch Basen ganz analog wie die Chinondiazide aus Oxydiazoniumsalzen bildet[2]).

[1]) Ann. Chem. **312**, 126.

[2]) Hantzsch u. Witz, Berl. Ber. **35**, 888.

II. Schwefelverbindungen der Diazokörper.

Thiodiazoäther $\overset{Ar.N}{\underset{\ddot{N}.SR}{}}$.

Von denselben entstehen besonders leicht die Thiophenyläther $Ar.N:N.SC_6H_5$ aus Diazoniumsalzen und Natriumthiophenolaten. Sie sind im Gegensatz zu den nicht existenzfähigen Diazophenyläthern $Ar.N:N.OC_6H_5$ relativ stabil und werden durch Alkalien kaum, durch Säuren leichter gespalten [1]). Aus p-Nitrodiazoniumsalzen [2]) entsteht durch Schwefelwasserstoff ein Disulfid $Ar.N:N.S_2.N:N.Ar$, sowie ein Schwefelwasserstoff-Additionsprodukt eines Diazosulfhydrats $Ar.N_2SH$, SH_2. Auch aus Oxydiazonium(diazophenol)salzen entstehen ähnliche Produkte [3]). Diese Schwefelwasserstoff-Additionsprodukte sind monomolekular, also einheitliche Verbindungen von der Formel $\overset{Ar}{HS}\!>\!N-N\!<\!\overset{SH}{H}$ und beanspruchen als die schwefelhaltigen Analoga des hypothetischen Verbindungsgliedes zwischen Diazoniumhydrat und Syndiazohydrat ein besonderes Interesse (s. p. 48).

Diazosulfone $\overset{Ar.N}{\underset{\ddot{N}.SO_2R}{}}$,

aus Diazoniumsalzen und sulfinsauren Salzen entstehend [4]):

$$ArN_2.Cl + NaSO_2C_6H_5 = NaCl + ArN_2.SO_2C_6H_5$$

und deswegen lange Zeit als „sulfinsaure Diazobenzolsalze" bezeichnet, sind keine Salze, sondern indifferente, relativ beständige farbige Azokörper und deshalb, sowie wegen ihrer Analogie mit den Antidiazosulfonaten, ebenfalls Antikörper [5]). Sie bilden wie die meisten anderen Azokörper (Diazocyanide) mit noch einem Mol. Benzolsulfinsäure farblose Additionsprodukte vom Typus des Hydrazobenzols: $Ar.N.(SO_2C_6H_5).NH.SO_2C_6H_5$.

---

[1]) Hantzsch u. Freese, Berl. Ber. **28**, 3237.
[2]) Bamberger, Berl. Ber. **29**, 272.
[3]) Hantzsch u. Freese, Berl. Ber. **28**, 3249.
[4]) Königs, Berl. Ber. **10**, 1232; v. Pechmann, Berl. Ber. **28**, 861.
[5]) Hantzsch u. Singer, Berl. Ber. **30**, 312.

Freie Diazosulfonsäuren $\overset{\text{Ar.N}}{\underset{\text{N.SO}_3\text{H}}{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}}$.

Von den stereoisomeren Diazosulfonaten liefern die Synsalze keine freie Synsulfonsäuren, sondern nur ihre Zersetzungsprodukte gemäss der Gleichung:

$$\overset{\text{Ar.N}}{\underset{\text{HO.SO}_2\text{.N}}{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}} = \overset{\text{Ar}}{\underset{\text{HO}}{\cdot}} + \text{SO}_2 + \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\cdot\cdot}}$$

Auch die meisten Antisulfonsäuren sind sehr zersetzlich; doch lassen sich einige, z. B. die freie p-Nitrosulfonsäure, besonders leicht aber die relativ stabilen, längst bekannten Diazophenolsulfonsäuren, z. B. $\overset{\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.N}}{\underset{\text{N.SO}_3\text{H}}{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}}$ isolieren.

Thiodiazophenolanhydride oder Diazosulfide $C_6H_4\begin{cases}S\\N\end{cases}\!\!>\!N$;

von P. Jacobson[1]) durch Diazotierung von o-Aminophenylmerkaptanen erhalten, erinnern durch Beständigkeit, Mangel der eigentlichen Diazoreaktionen, Farblosigkeit, Flüchtigkeit u. s. w. viel mehr an die Azimidokörper, als an die Diazophenole; sie enthalten deshalb auch gleich den ersteren einen Fünfring, in denen die zwei Stickstoffatome ihren Diazocharakter eingebüsst haben; sie sind auch nur aus Orthoderivaten erhältlich und entstehen danach durch folgenden Ringschluss:

$$C_6H_4\begin{cases}SH\\N{=}N\end{cases}\!\!>\!OH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}S\\N\end{cases}\!\!>\!N + H_2O.$$

III. Stickstoffverbindungen der Diazokörper.

Sogenannte Diazoaminokörper; Diazoamide und Anilide:

$$\overset{\text{Ar.N}}{\underset{\text{N.NHR}}{\overset{\cdot\cdot}{\parallel}}} \quad \text{und} \quad \overset{\text{Ar.N}}{\underset{\text{N.NR}_1\text{R}_2}{\parallel}},$$

schon von Griess entdeckt und nach seiner Auffassung als Additionsprodukte von Diazobenzol $C_6H_4N_2$ mit Amidobenzolen $Ar.NH_2$ „Diazoamidobenzole“ genannt, sind so allgemein bekannt, dass hier nur die

[1]) Ann. Chem. **277**, 209.

für ihre Konstitution massgebenden Gesichtspunkte im Sinne der neuen Theorie hervorgehoben seien. Ihre allgemeinste Bildungsgleichung aus Diazoniumsalzen und primären oder sekundären Basen:

$$\begin{aligned} Ar.N_2.Cl + 2\,NH_2R &= Ar.N_2.NHR + NH_2R_3HCl \\ Ar.N_2.Cl + 2\,NHR_1R_2 &= Ar.N_2.NR_1R_2 + NHR_1R_2HCl \end{aligned}$$

führt zwar bei Anwendung von Ammoniak nicht zum einfachsten Benzolazoamid $Ar.N:N.NH_2$, gelingt aber sowohl mit fetten Aminen (Methylamin, Dimethylamin, Piperidin) als auch mit aromatischen Aminen. Dieser Bildung entspricht umgekehrt ihre Rückverwandlung in dieselben Komponenten durch Säuren. Ihre Entstehung kann auf das allgemeine Reaktionsschema auf p. 53 zurückgeführt werden, wobei die Syndiazoaminokörper als intermediäre, aber nicht isolierbare Zwischenprodukte anzunehmen sind. Die früher ziemlich verbreitete Annahme, dass zuerst Additionsprodukte von Diazoniumchlorid und Anilinbasen von der Formel $Ar.NH.NCl.NHR$ entstünden, ist mit der Diazoniumformel kaum vereinbar und auch zur Erklärung der Tautomerie der Diazoaminokörper (s. unten) nicht nötig.

Die Bildung von Diazoaminokörpern durch Einwirkung von Anilinbasen auf normale Diazotatlösungen, Diazooxyde, Nitrosamine und Nitrososäureanilide lässt sich zwar empirisch meist einfach formulieren, kann jedoch auf verschiedene Weise verlaufen.

Die im Gegensatz zu den meist farblosen Diazosauerstoffverbindungen $Ar.N:N.OR$, stets farbigen Diazoaminokörper verbinden sich trotz ihrer neutralen Reaktion mit starken Säuren zu unbeständigen Salzen, z. B. $Ar.N:N.NH_2R.Cl$, bilden aber auch Metallsalze $Ar.N:N.NMe.R$, von denen, entsprechend der Bindung des Metalls an Stickstoff, namentlich die Quecksilber-, Silber- und Cuprosalze viel beständiger sind, als die Alkalisalze. Aus diesen Salzen entstehen Säurederivate, z. B. $Ar.N:N.N(COC_6H_5)R$.

Als Antidiazokörper charakterisieren sie sich nicht nur durch relative Beständigkeit (Fehlen der Explosibilität) und sehr langsame Kuppelung, sondern auch durch die merkwürdige und vielfach untersuchte Tautomerie der Diazoaminokörper von unsymmetrischer Strukturformel $Ar'.N_2H.Ar''$. Diese Tautomerie zeigt sich darin, dass zwar gemäss den Bildungsgleichungen

$$\begin{aligned} Ar'.N_2.Cl + NH_2Ar'' &= HCl + Ar'.N_2.NHAr'' \quad (1) \\ Ar''N_2.Cl + NH_2Ar' &= HCl + Ar''.N_2.NHAr' \quad (2) \end{aligned}$$

zwei strukturverschiedene Diazoaminokörper entstehen sollten, dass aber thatsächlich nur ein einziger Körper entsteht, der jedoch nach beiden Formeln reagiert, da er sich durch Salzsäure sowohl nach Formel (1) in $Ar'.N_2Cl + NH_2Ar''$, als auch nach Formel (2) in $Ar''N_2Cl + NH_2Ar'$ spaltet.

Diese Tautomerie der Diazoaminokörper ist vollkommen analog der Tautomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen. Wie das Hydroxylwasserstoffatom der Antidiazohydrate wandern und so Nitrosamine erzeugen kann, so wird auch das an gleicher Stelle befindliche Imidwasserstoffatom der Antidiazoaminokörper in gleichem Sinne wandern:

$$\begin{array}{l} Ar.N \\ \| \\ N.OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} Ar.NH \\ | \\ N{:}O \end{array}; \qquad \begin{array}{l} Ar'.N \\ \| \\ N.NHAr'' \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} Ar'.NH \\ | \\ N{:}NAr'' \end{array},$$

und so den leichten Uebergang der beiden strukturisomeren Formen veranlassen können. Während aber die beiden Verbindungen $Ar.N_2OH$ ganz verschiedenen Typen zugehören, also chemisch erheblich verschieden sind und deshalb bisweilen isoliert werden können, sind die beiden Verbindungen $Ar'.N_3H.Ar''$ von gleichem Typus und deshalb einander so ähnlich, dass man sie nicht trennen kann. Denn gerade wegen dieser Aehnlichkeit wird der Wasserstoff auch leicht wieder im umgekehrten Sinne zurückwandern und so die Reaktionsfähigkeit im Sinne beider Formeln veranlassen können. Doch ist die Konstitution vieler Diazoaminokörper durch H. Goldschmidt[1]) bei Ausschluss von Wasser (Vermeidung von Dissociation und von Ionenreaktionen) folgendermassen bestimmt worden: durch Addition von Phenylisocyanat wird zuerst das Imidwasserstoffatom ersetzt durch die Gruppe $CO.NHC_6H_5$:

$$Ar'N{:}N.NHAr'' + CO{:}NC_6H_5 = Ar'N{:}N.N{<}^{CO.NHC_6H_5}_{Ar''}.$$

Ein solches Diazoharnstoffderivat ist einheitlich; denn es spaltet sich einheitlich entsprechend der obigen Formel, da gemäss der Gleichung:

$$Ar'N{:}N.N{<}^{CO.NHC_6H_5}_{Ar''} + HOH = Ar'OH + N_2 + HN{<}^{CO.NHC_6H_5}_{Ar''}$$

[1]) Berl. Ber. **21**, 2578.

ausschliesslich derjenige Benzolrest als Phenol abgespalten wird, der ursprünglich mit der Diazogruppe verbunden war, während der andere an der Harnstoffgruppe verbleibt. Ebenso wird umgekehrt ein Diazoaminokörper von der Formel $Ar''.N:N.NHAr'$ analog durch die „Phenylisocyanatreaktion" als Endprodukte $Ar''OH$, N_2 und $Ar'NH.CO.NHC_6H_5$ liefern. Nach dieser Methode ist gefunden worden, dass der Imidwasserstoff in unmittelbarer Nähe des negativeren Benzolrestes fixiert ist; denn $C_6H_5.N_3H.C_6H_4CH_3$ erweist sich danach als $C_6H_5.NH.N:N.C_6H_4CH_3$, dagegen $C_6H_5.N_3H.C_6H_4Br$ umgekehrt als $C_6H_5.N:N.NH.C_6H_4Br$, u. s. w.

Eigentümliche „Wanderungen von Diazogruppen" [1]) sind mehrfach beobachtet worden; wenn z. B. aus $BrC_6H_4N_2Cl$ und $C_6H_5NH_2$ nicht nur das Monobromderivat $BrC_6H_4.N_3H.C_6H_5$, sondern zum Teil auch das Dibromderivat $BrC_6H_4.N_3H.C_6H_4Br$ entsteht, so ist dies kaum anders als auf einen seiner Bildung vorangehenden Platzwechsel: $BrC_6H_4N_2Cl + C_6H_5NH_2 = BrC_6H_4NH_2 + C_6H_5N_2Cl$ zurückzuführen. Derartige Reaktionen, ebenso wie auch gewisse (scheinbare?) Andeutungen von Isomerien bei Diazoaminokörpern [2]) sind noch unerklärt. — Durch Fluorwasserstoff gehen Diazoaminokörper, namentlich die Piperidide, in Fluorbenzole über [3]).

Abkömmlinge der Diazoaminokörper, in denen das Imidwasserstoffatom durch Hydroxyl bezw. Amid ersetzt ist, sind die sogenannten Diazoxyaminoverbindungen $Ar.N:N.NOH.R$, welche, abgesehen von komplizierteren Bildungsweisen [4]), aus Diazobenzollösung und α-substituierten Hydroxylaminen entstehen [5]):

$$ArN_2.OH + H.N(OH)R = Ar.N_2.N(OH).R + H_2O$$

sowie die sogenannten Diazohydrazide $Ar.N:N.N(NH_2).R$ (Benzolazohydrazide) [6]), welche ganz analog aus Diazobenzollösung und Hydrazinen entstehen:

$$Ar.N_2.OH + HNR.NH_2 = Ar.N_2.NR.NH_2 + H_2O.$$

Letztere enthalten bereits eine Kette von vier Stickstoffatomen; eine solche von fünf Stickstoffatomen besitzen die

---

[1]) Griess, Berl. Ber. **15**, 2160; Schraube u. Fritsch, Berl. Ber. **29**, 287; Hantzsch u. F. M. Perkin, Berl. Ber. **31**, 1412.

[2]) Hantzsch u. F. M. Perkin, Berl. Ber. **31**, 1394.

[3]) Wallach, Ann. Chem. **235**, 255 u. **243**, 219.

[4]) Bamberger, Berl. Ber. **29**, 104; **32**, 3554.

[5]) Bamberger, Berl. Ber. **30**, 2283.

[6]) A. Wohl, Berl. Ber. **33**, 2741.

Bisdiazoaminokörper $\begin{matrix}Ar.N:N\\Ar.N:N\end{matrix}>NH(R)$.

Zuerst von H. Goldschmidt[1]) aus Diazoniumsalzen und fetten Aminen erhalten:

$$2\,ArN_2Cl + 3H_2NR = (ArN:N)_2NR + 2H_2NR,\ HCl$$

sind sie durch v. Pechmann[2]) eingehender untersucht worden, der auch den einfachsten Repräsentanten $(C_6H_5N:N)_2.NH$ isoliert hat. Sie sind farbige, meist recht explosible Substanzen. Diejenigen, welche noch ein Imidwasserstoffatom enthalten, bilden ziemlich beständige Salze von der Formel Ar.N:N.NMe.N:N.Ar. Ihre Konfiguration ist noch nicht sicher ermittelt, doch enthalten sie mindestens die eine Diazogruppe in der Antikonfiguration, da sie auch aus Antidiazoaminokörpern und „normaler Diazolösung" entstehen:

$$\begin{matrix}Ar.N\\\|\\N.NH.Ar\end{matrix} + ArN_2OH = \begin{matrix}Ar.N\\\|\\N.NAr.N:NAr\end{matrix} + H_2O.$$

Die längste bisher bekannte Kette von nicht weniger als acht Stickstoffatomen enthalten die von A. Wohl[3]) entdeckten

Oktazone Ar.N:N.NR.N:N.NR.N:N.Ar,

die Oxydationsprodukte der oben erwähnten Diazohydrazide:

$$2\,Ar.N:N.NR.NH_2 + 2O = 2H_2O + (Ar.N:N.NR.N:)_2.$$

Die Azimidokörper $C_6H_4\begin{matrix}N\\\diagup\quad\diagdown\\NH\end{matrix}\!\!>\!N$

leiten sich zwar gleich den Thiodiazophenolanhydriden genetisch von Diazokörpern ab, da sie aus Orthodiaminen und salpetriger Säure (wohl als innere Anhydride eines Orthoaminodiazohydrats $C_6H_4<\begin{matrix}N:N.OH\\NH_2\end{matrix}$) entstehen, besitzen jedoch ebenso wie die analogen Schwefelkörper keinen Diazocharakter mehr. Aehnliches gilt für die aus demselben Grunde nur kurz erwähnten

---

[1]) Berl. Ber. **22**, 934.
[2]) Berl. Ber. **27**, 703, 899; **28**, 171.
[3]) Berl. Ber. **33**, 274.

Diazoimide oder Benzolazide $Ar.N_3 = Ar.N\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}$

die aus Diazoniumtrihaloiden und Ammoniak entstehen:

$$Ar.N_2.Br_3 + H_3N = 3\ HBr + Ar.N_3$$

aber auch aus primären Hydrazinen durch salpetrige Säure als Anhydrisierungsprodukte der primär gebildeten Nitrosohydrazine auftreten:

$$Ar.NH.NH_2 \rightarrow Ar.N\langle{}^{NH_2}_{NO} \rightarrow Ar.N\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}$$

IV. Kohlenstoffverbindungen der Diazokörper (Azokörper).

Dieselben sind, weil sie die Gruppe Ar.N:N.C enthalten, mit noch mehr Recht als die bisherigen Gruppen als Azokörper zu bezeichnen, wie sie denn vermittels der bereits besprochenen Diazo = Azocyanide Ar.N:N.CN zum Azobenzol hinüberleiten.

Gemischte Azokörper Ar.N:N.Alk

bestehen namentlich in Form zahlreicher Abkömmlinge der Diazocyanide, die durch Aufspaltung der Cyangruppe und Anlagerung von H_2O, C_2H_5OH, SH_2, NH_3, HCN u. s. w. gebildet werden[1]). Da sie aus den Antidiazocyaniden entstehen und ziemlich beständig sind, besitzen sie die Antikonfiguration; die schon an sich leicht isomerisierbaren Syndiazocyanide wandeln sich also bei diesen Additionen spontan in die Antikörper um. Man kennt z. B.

Azocarbamide	Azoimidoäther	Azoimidocyanide	Azothioamide
$Ar.N$	$Ar.N$	$Ar.N$	$Ar.N$
$\|\|$	$\|\|$	$\|\|$	$\|\|$
$N.C\langle{}^{O}_{NH_2}$	$N.C\langle{}^{OCH_3}_{NH}$	$N.C\langle{}^{CN}_{NH}$	$N.C\langle{}^{S}_{NH_2}$

Aus diesen Derivaten von Benzol(di)azocarbonsäuren kann man auch Salze Ar.N:N.COOMe der in freiem Zustande fast spontan zerfallenden Säuren erhalten. Solche Salze und Aether entstehen auch durch Oxydation von Phenylhydrazinderivaten, z. B. von $Ar.NH.NH.COOC_2H_5$[2]). Als erster Repräsentant dieser Gruppe ist das Benzoylazobenzol $C_6H_5.N:N.COC_6H_5$ aus Benzoylhydrazin erhalten worden.

[1]) Hantzsch u. O. W. Schultze, Berl. Ber. 28, 2073.
[2]) Widman, Berl. Ber. 28, 1925.

Azokörper der Benzolreihe und Azofarbstoffe

sind hier natürlich nur insoweit zu behandeln, als sie zu den Diazokörpern in Beziehung stehen und als ihre Auffassung durch die neue Diazotheorie modifiziert wird. Die allgemeinen Bildungsweisen und Eigenschaften der Azofarbstoffe können hier übergangen werden.

Dass das Azobenzol und die Azofarbstoffe, z. B. Amino- und Oxyazobenzol der Antireihe zugehören, entsprechend den Formeln

$$C_6H_5.N \quad \quad C_6H_5.N$$
$$\| \quad \quad \|$$
$$N.C_6H_5 \quad \quad N.C_6H_4\,(NH_2,\ OH)$$

folgt aus ihrer grossen Beständigkeit und im speziellen aus ihrer Aehnlichkeit mit den Anti(di)azobenzolcyaniden, die bereits zu den echten Azokörpern gerechnet werden können. Aber auch eine bekannte wichtige Eigenschaft namentlich der Oxyazokörper tritt hierdurch in Parallele mit einer für viele Antidiazokörper charakteristischen Erscheinung, nämlich die

Tautomerie der Azofarbstoffe.

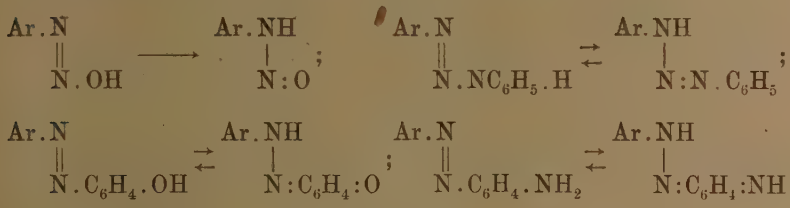
Für Ortho- und Para-Oxyazokörper sind, worauf bekanntlich Th. Zincke beim sogenannten Benzol-azo-β-Naphtol zuerst aufmerksam gemacht hat, die tautomeren Formen von Chinonhydrazonen möglich:

Der erste Typus liegt sicher den Metallsalzen (1), der zweite höchst wahrscheinlich den Säuresalzen (2) zu Grunde:

(1) $MeO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ (2) $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_5$ (Cl, H)

Ueber die Konstitution der freien Wasserstoffverbindungen sind jedoch trotz zahlreicher Untersuchungen die Ansichten noch geteilt. Die sogenannten Ortho-Oxyazokörper sind, gleich den oben erwähnten Naphtolderivaten, nach H. Goldschmidt Chinonhydrazone. Dasselbe gilt nach Hantzsch auch für die sogenannten Para-Oxyazokörper; doch wird dieser Auffassung von Auwers und anderen Forschern auf Grund rein chemischer Reaktionen nicht zugestimmt. Dass die sogenannten Para-Oxyazokörper in Bezug auf ihre Salzbildung und ihr

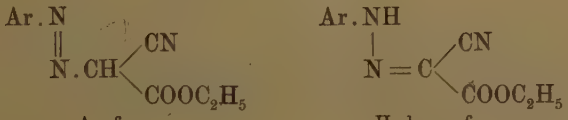
übriges Verhalten entschieden Pseudosäuren sind, die sich also bei der Salzbildung isomerisieren, wird demnächst überzeugend gezeigt werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass auch diese Tautomerie nur einen Spezialfall einer bei allen Antidiazokörpern mit beweglichen Wasserstoffatomen beobachteten Erscheinung darstellt, die schon bei Antidiazohydraten und Antidiazoaniliden (Diazoaminokörpern) behandelt worden ist, wie aus folgender Nebeneinanderstellung hervorgeht:



Es besteht also überall ein Bestreben, die Azogruppe durch Angliederung eines Wasserstoffs in die Hydrazongruppe zu verwandeln und die Doppelbindung an eine andere Stelle zu verlegen, wobei die Hydroxylverbindungen durch Verlust des Hydroxyls zu Pseudosäuren werden. Diese Tendenz zur intramolekularen Umlagerung ist bei den Oxyazokörpern wie überall sehr stark von konstitutiven Einflüssen abhängig und könnte sogar zu einem Gleichgewichte beider Formen, und damit zu einem schwer lösbaren Problem führen.

Gemischte Azofarbstoffe, die aus Diazoniumsalzen durch Kuppelung mit Alkalisalzen schwach saurer (phenolähnlicher) Fettkörper, wie Isonitroäthanen, Acetessigäther, Cyanessigäther, Benzylcyanid u. a. m. entstehen, zeigen ganz analoge Verhältnisse. Die hier bisweilen auftretenden eigentümlichen Isomerien [1]), z. B. die drei Formen des sogenannten Benzolazocyanessigäthers sind wahrscheinlich folgendermassen zu deuten:

Die tautomeren Nebenformen der echten Azokörper (1) sind hier, wie oben, ebenfalls Hydrazone (2):



Azoform Hydrazonform

[1]) Krückeberg, Journ. pr. Chem. **49**, 323; Marquart, ebenda **52**, 160.

Beide könnten wieder in zwei Stereoisomeren auftreten. Diese Möglichkeit wird zwar für den Azotypus wegen der Labilität der Synazokörper nicht realisiert werden können; wohl aber für den Hydrazontypus, da stereoisomere Hydrazone von annähernd gleicher Beständigkeit bekannt sind. Die obige Hydrazonform wird also in den zwei Stereoisomeren

$$\begin{array}{ll} CN.C.COOC_2H_5 & CN.C.COOC_2H_5 \\ \| & \| \\ ArNH.N & N.NHAr \end{array}$$

existieren können, womit die Existenz dreier Benzolazocyanessigäther übereinstimmt.

Bildung von Azofarbstoffen aus Diazokörpern; Kuppelung.

Auch diese höchst wichtige Reaktion soll hier nur insoweit behandelt werden, als sie durch die neue Theorie der Diazokörper beleuchtet wird. Dass die empirisch einfachste Formulierung der Reaktion zwischen Diazokörpern und Phenolen bezw. Aminen:

$$Ar.N_2X + HC_6H_4[OH, N(CH_3)_2] = HX + Ar.N:N.C_6H_4[OH, N(CH_3)_2]$$

thatsächlich viel komplizierter verläuft und dass aus der sicher festgestellten Konstitution der gebildeten Azofarbstoffe nicht auf die Konstitution des ursprünglichen Diazokörpers geschlossen werden darf, wie dies lange Zeit geschehen ist, folgt mit Sicherheit aus allen vorhergehenden Entwickelungen.

So sehr auch diese Reaktion von der spezifischen Konstitution der beiden reagierenden Stoffe beeinflusst wird, so gilt doch zunächst allgemein folgende bekannte, durch H. Goldschmidt[1]) exakt bewiesene Thatsache: Die Kuppelung wird sowohl durch Säuren wie durch Basen gehemmt; die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung ist umgekehrt proportional der Konzentration sowohl von Wasserstoffionen als auch von Hydroxylionen, wodurch sich erklärt, dass „normale Diazohydratlösungen" am raschesten kuppeln, während Diazoniumsalze durch die freiwerdende Säure an der Kuppelung gehindert werden.

Ferner ist die Kuppelungsgeschwindigkeit nicht nur von der Konstitution der Phenole und Amine abhängig (worauf hier nicht eingegangen werde), sondern wohl in noch höherem Grade von der der Diazokörper $Ar.N_2X$. In den Benzolrest eingeführte Alkyle steigern, Halogenatome hemmen die Geschwindigkeit, so dass z. B. die Trimethyl-

[1]) Berl. Ber. **32**, 355.

verbindungen $(CH_3)_3C_6H_2.N_2X$ sehr rasch, die Tribromverbindungen $Br_3C_6H_2.N_2X$ sehr langsam kuppeln. Vor allem ist aber die Konstitution der Diazogruppe von Einfluss auf die Kuppelung, wie schon auf p. 35 ausgeführt worden ist. Die ursprüngliche Ansicht, dass die Kuppelung auf „normale" Diazokörper beschränkt sei, hat dahin erweitert werden müssen, dass unter Umständen sogar alle Gruppen der Diazokörper kuppeln können, wie dies z. B. für alle Typen des p-Nitrodiazobenzols einschliesslich des Nitrosamins nachgewiesen worden ist, nämlich für

$NO_2C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}.X$ $\quad$ $NO_2C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ $\quad$ $NO_2C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$

$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ $\qquad$ $CN.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ $\qquad$ $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}.CN$

$NO_2C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ $\quad$ $NO_2C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ $\quad$ $NO_2C_6H_4.\overset{\cdot}{N}H$

$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}.OCH_3$ $\qquad$ $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}.OH$ $\qquad$ $\overset{\cdot}{N}O$

Der Verlauf des Kuppelungsvorganges wird natürlich je nach der Konstitution der reagierenden Diazokörper anders zu formulieren sein.

Diazoniumsalze werden in „Anti"azofarbstoffe jedenfalls ganz analog verwandelt werden, wie in Anti(di)azocyanide oder Anti-(di)azosulfonate. Denn da z. B. die Azosulfonate bereits als Azofarbstoffe betrachtet werden können, so ist deren Entstehung von einer echten Kuppelung prinzipiell gar nicht verschieden. Bei der Farbstoffbildung wird also wohl auch hier primär der äusserst labile „Synfarbstoff", und erst sekundär der stabile Antifarbstoff entstehen:

$$\begin{array}{l} Ar \\ \overset{\cdot}{N}\equiv N \\ \overset{\cdot}{X} \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_4OH \\ | \\ H \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{ll} Ar & C_6H_4OH \\ \overset{\cdot}{N}=\overset{\cdot}{N} & \\ X-H & \end{array}\right] \rightarrow \begin{array}{l} Ar \\ \overset{\cdot}{N}=\overset{\cdot}{N} \\ C_6H_4.OH \end{array}$$

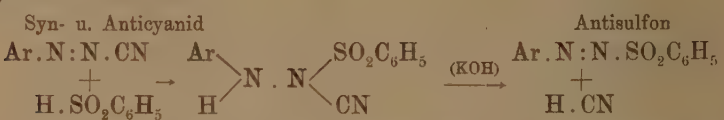
wobei nur, was an sich unwesentlich ist, aus Diazoniumsalz und Phenol vielleicht primär zuerst Syndiazophenyläther $\begin{array}{ll} Ar & OC_6H_5 \\ \overset{\cdot}{N} & :\overset{\cdot}{N} \end{array}$ entstehen und erst sekundär in den isomeren Azofarbstoff $Ar.N:N.C_6H_4OH$ umgelagert werden könnte.

Ob echte Diazokörper (z. B. die Cyanide) direkt durch Substitution in Azofarbstoffe übergehen gemäss der Gleichung:

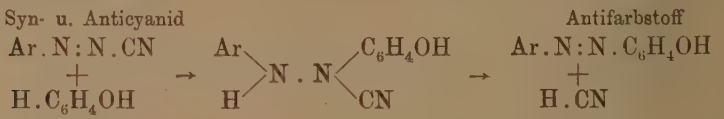
$$Ar.N:N.CN + H.C_6H_4OH = CNH + Ar.N:N.C_6H_4OH$$

ist möglich, aber nicht notwendig. Denn auch hier könnte eine primäre Addition erfolgen, und der Kuppelungsvorgang analog der Reaktion zwischen manchen Diazocyaniden und Benzolsulfinsäuren ver-

laufen. Im letzteren Fall hat man nachgewiesenermassen bisweilen[1]) folgende Phasen:



Somit könnte auch die Farbstoffbildung aus Diazokörpern ganz analog verlaufen:



Die raschere Kuppelung der Synkörper kann bei Annahme direkter Substitution auf ihren grösseren Energieinhalt und ihre dadurch bedingte grössere allgemeine Reaktionsfähigkeit, bei Annahme von Addition zugleich auch darauf zurückgeführt werden, dass bei den plansymmetrischen Cis- und Synkörpern die Doppelbindung leichter gelöst wird, als bei den axialsymmetrischen sperrigeren Trans- und Antikörpern.

Endlich könnten aber die Syndiazokörper auch infolge ihrer Tendenz zur Ionisationsisomerie rascher kuppeln (s. p. 45); sie könnten also (partiell) in die Ionen der betreffenden Diazoniumverbindungen übergehen, und als solche besonders rasch reagieren. Ob alle diese Möglichkeiten, bezw. welche derselben, realen Vorgängen entsprechen, dies kann nur durch eingehende dynamische Untersuchungen über die Kuppelungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen entschieden werden.

Zu den bekannten Umwandlungen von Diazoaminokörpern in Aminoazokörper:

$$Ar.N{:}N.NHC_6H_5,\ HX \rightarrow Ar.N{:}N.C_6H_4.NH_2,\ HX$$

ist hier nur zu bemerken, dass die Geschwindigkeitskonstanten dieser katalytischen Vorgänge nach H. Goldschmidt dem Dissociationsgrade der betr. Säuren in dem betr. Lösungsmittel proportional sind.

Spaltungen der Diazokörper.

Die fast gleichzeitig mit den Diazokörpern entdeckte „typische Diazospaltung", deren Bedeutung (z. B. für die Synthese) hier als be-

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **31**, 639.

kannt vorausgesetzt wird, ist nur in einigen Fällen ein direkter intramolekularer Zerfall im Sinne der Gleichung:

$$(1)\ \mathrm{Ar.N_2.X = ArX + N_2};$$

meist vollzieht sie sich unter Mitwirkung eines zweiten Stoffes:

$$(2)\ \mathrm{Ar.N_2.X + HR = ArR + HX + N_2}.$$

Die direkte Diazospaltung nach Gleichung (1) kommt den Syndiazokörpern, die indirekte Diazospaltung nach Gleichung (2) den Diazoniumsalzen zu[1]).

Die direkte Spaltung der Syndiazokörper ist als Methode zu deren Konfigurationsbestimmung bereits früher behandelt. Nach ihr zerfallen z. B. die Syndiazosulfonate und die Syndiazocyanide folgendermassen:

$$\mathrm{Ar.N \atop \| \atop KOSO_2.N} \longrightarrow \mathrm{Ar \atop | \atop KO,\ SO_2,\ N}\ \mathrm{\atop \| \atop \ }; \qquad \mathrm{Ar.N \atop \| \atop CN.N} \longrightarrow \mathrm{Ar \atop | \atop CN} + \mathrm{N \atop \| \atop N}$$

Die trockenen Sulfonate zerfallen häufig sehr rasch und manchmal explosionsartig, die Cyanide stets so langsam, dass man ihren Zerfall meist nur an dem von ihnen ausgehenden Geruch nach Benzonitrilen erkennt. Ihre Zerfallsgeschwindigkeit lässt sich aber, wie auch sonst häufig in der Diazoreihe, katalytisch beschleunigen, und zwar im vorliegenden Falle am besten durch sogenanntes Gattermannsches Kupferpulver.

Auch Diazohaloide spalten sich direkt nach der Gleichung

$$\mathrm{Ar.N_2.(Cl,\ Br,\ J) = Ar\ (Cl,\ Br,\ J) + N_2}$$

und zwar bisweilen mit einer bis zur Explosion sich steigernden Geschwindigkeit.

Da die Diazohaloide sich um so leichter zersetzen, je intensiver farbig sie sind, und da die farbigen Diazohaloide ihre Körperfarbe dem (mit farblosem Diazoniumhaloid zu einer festen Lösung verbundenen) Syndiazohaloid verdanken (s. p. 49), so ist der intramolekulare Zerfall der Diazohaloïde auf das Syndiazohaloid als auf ein Halogenstickstoffderivat zurückzuführen:

$$\mathrm{Ar.N \atop \| \atop (Br,\ SCN,\ J).N} \rightarrow \mathrm{Ar \atop | \atop (Br,\ SCN,\ J)} + \mathrm{N \atop \| \atop N}.$$

Wenn gegenüber den äusserst explosiven, stark farbigen Jodiden und den weniger explosiven und weniger farbigen Bromiden die farb-

[1]) Hantzsch, Berl. Ber. **33**, 2517.

losen Diazochloride kaum explosiv sind, so enthalten (oder bilden) sie eben nur minimale Mengen von Syndiazochlorid. Auch von dem (stets relativ langsamen) Zerfall solcher Chloride in Stickstoff und Chlorbenzole wird primär nur das Synchlorid und erst sekundär, wegen der durch dessen Zersetzung veranlassten Störung des Gleichgewichtes und Neubildung des Synchlorids, schliesslich das gesamte Diazochlorid betroffen werden.

Dass die „Syndiazohaloide" viel leichter zerfallen als die Syndiazocyanide, entspricht ganz der Unbeständigkeit der Bindung zwischen Stickstoff und Halogen z. B. im Chlor- und Jodstickstoff gegenüber der Beständigkeit der Bindung zwischen Stickstoff und Cyan z. B. im Cyanamid $H_2N.CN$.

Dass die Spaltung der Diazoniumsalze eine indirekte ist, also auf deren Reaktion mit einem zweiten Stoffe beruht, zeigen beispielsweise folgende bekannte Reaktionen:

$$\begin{aligned} Ar.N.Cl + HOH &= Ar.OH + HCl + N_2 \\ Ar.N_2.Cl + HOC_2H_5 &= Ar.OC_2H_5 + HCl + N_2 \\ Ar.N_2.Cl + HOCOCH_3 &= ArOCOCH_3 + HCl + N_2 \end{aligned}$$

Diese Reaktionen können nicht (nach Bambergers Ansicht) auf intermediärer Bildung einer anderen Diazoniumverbindung, also z. B. nicht auf der von Diazoniumhydrat oder Diazoniumalkoholat beruhen, das sich nach Art des Ammoniumhydrats zersetzen könnte. Denn solche Vorgänge wären danach in der ersten Phase Hydrolysen bezw. Alkoholysen:

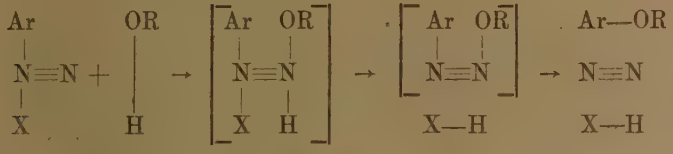
$$Ar.\underset{\cdots}{N}.Cl \xrightarrow{nH_2O} Ar.\underset{\cdots}{N}.OH + ClH \; ; \; Ar.\underset{\cdots}{N}.OH \rightarrow Ar.OH + \underset{\cdots}{N}$$

Dann müsste natürlich die Phenolspaltung um so leichter verlaufen, je schwächer das betreffende Diazoniumhydrat ist. Thatsächlich ist sie aber von deren Affinitätskonstanten unabhängig: die Salze des sehr starken Trimethyldiazoniumhydrats werden z. B. sehr leicht, die des sehr schwachen Tribromdiazoniumhydrats fast gar nicht durch Wasser gespalten. Vor allem aber sollte in dem Umfange, als das basische Diazoniumhydrat durch Selbstzersetzung aus dem System verschwindet, und freie Salzsäure zurücklässt, durch diese freie Säure die Hydrolyse und mit ihr die Zersetzungsgeschwindigkeit zurückgedrängt werden. Thatsächlich ist auch dies nicht der Fall. Denn die Diazospaltungen sind Prozesse erster Ordnung, ihre Geschwindigkeitskonstante ergiebt sich aus einer Gleichung der monomolekularen Reaktionen:

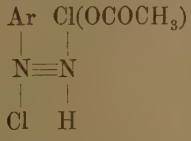
$$K = \frac{1}{t} l \frac{a}{a - x}.$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit ist also in verdünnter wässeriger Lösung (trotz zunehmender Menge freier Säure) nur der Konzentration der unveränderten, dissociierten, aber nicht hydrolysierten Diazoniumsalze, d. i. der Diazoniumionen proportional.

Dadurch wird allerdings noch nicht bewiesen, dass die obigen Spaltungen der Diazoniumsalze auf dem Zerfall der aus ihnen primär gebildeten Syndiazokörper beruhen; doch wird dies dadurch wahrscheinlich, dass sich unter anderen Bedingungen (in nicht saurer Lösung) wirklich Synkörper isolieren lassen. So werden auch die obigen Spaltungen auf spontan zerfallende Syndiazokörper zurückzuführen sein, vor deren Bildung vielleicht noch ein direktes Additionsprodukt auftreten könnte:

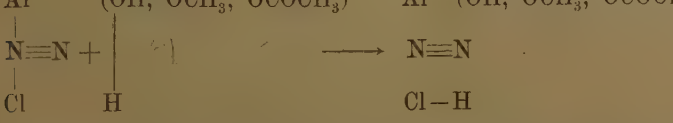


Die Annahme solcher Zwischenprodukte, die durch eine Addition an das ursprünglich dreiwertige Stickstoffatom gebildet werden würden, wird wahrscheinlich gemacht durch die Existenz von Additionsprodukten der Diazoniumhaloide mit Salzsäure und auch mit Eisessig, die sehr wohl auf diesen Typus gemäss der Formel



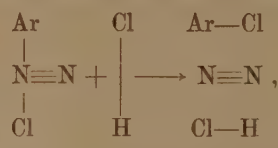
bezogen werden könnten.

Die Spaltung von Diazoniumsalzen durch Hydroxylverbindungen (Wasser, Alkohol, Eisessig) führt also in normaler Weise, als Hauptreaktion, zu Phenolderivaten und ist danach (unter Auslassung der Zwischenphasen) folgendermassen zu formulieren:

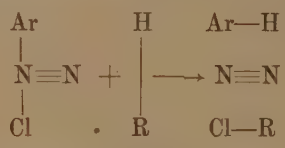


Fast stets finden jedoch noch Nebenreaktionen statt, teils durch Wirkung der frei werdenden Säure auf das noch unveränderte

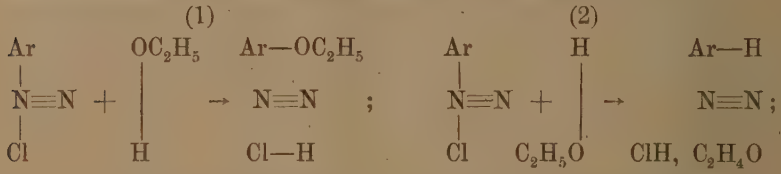
Diazoniumsalz, die mit zunehmender Menge der Salzsäure bezw. zunehmender Konzentration immer mehr zu Chlorbenzolen führt:



teils durch Anlagerung des mit dem Diazoniumsalz reagierenden Stoffs HR im umgekehrten Sinne,



wobei aber die Zersetzung begreiflicherweise nur dann eintritt, wenn die Gruppe R leicht oxydierbar ist. Dies gilt vor allem für die Zersetzung durch Alkohole. Die normale Hauptreaktion führt (durch Vermittlung der Syndiazoäther) zu Phenoläthern (1), die Nebenreaktion zu Kohlenwasserstoffen und Aldehyden (2):



In der That ist, entgegen einer weit verbreiteten Ansicht, die Bildung von Phenoläthern die normale Reaktion; denn sie findet schon überwiegend bei einwertigen Alkoholen [1]), bei mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin [2]), aber ausschliesslich statt.

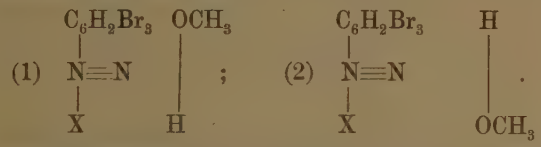
Die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen tritt nur bei negativ substituierten Diazoniumsalzen in den Vordergrund, nimmt aber mit zunehmender Zahl der negativen Gruppen schliesslich so sehr überhand, dass z. B. Tribromdiazoniumsalze selbst durch sehr verdünnten Alkohol (fast) ausschliesslich Tribrombenzol liefern. Dies könnte vielleicht zum Teil dadurch veranlasst sein, dass die negativen Gruppen des Benzolrestes den Wasserstoff statt der sauerstoffartigen Gruppe OCH_3 des Alkohols $HOCH_3$ an sich zu ziehen bestreben und somit

---

[1]) Berl. Ber. **34**, 3337; **35**, 998.

[2]) Nach noch nicht publizierten Versuchen von Hantzsch u. R. Vock

nicht diejenige Aneinanderlagerung herstellen, die zum Anisol führt (1), sondern diejenige, die zum Benzol führt (2):

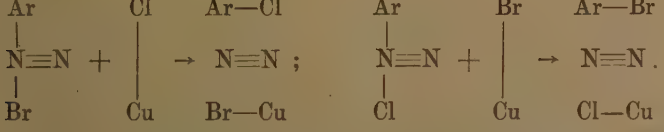


Die meisten anderen Diazospaltungen, z. B. die Uebergänge von Diazoniumsalzen in Thiophenole [1]) (namentlich unter Vermittlung von Xanthogensäurerestern) [2]) dürften ähnlich zu erklären sein.

Die „Sandmeyerschen Reaktionen“ [3]) — welche bekanntlich die Diazospaltung durch Anwesenheit von Cuproverbindungen beschleunigen oder direkt veranlassen und deren wichtigste die direkte Ueberführung von Diazoniumsalzen durch eine Kupfervitriol-Cyankaliummischung in Benzonitrile ist (Ersatz der Diazogruppe durch Cyan) [4]) — beruhen wenigstens zum Teil sicher auf der vorherigen Bildung farbiger Cupro-Diazo-Doppelverbindungen, die analog den festen farbigen Diazohaloiden wohl infolge ihres Gehaltes an Syndiazohaloiden besonders leicht zerfallen. Da hierbei vorwiegend nicht das am Diazonium haftende Halogen, sondern das vorher am Kupfer gebundene Halogen sich mit dem Benzolrest vereinigt [5]):

$$Ar.N_2.X + CuY \rightarrow CuX + ArY + N_2,$$

so lassen sich auch diese Spaltungen ähnlich wie oben, also z. B. für ArN_2Br und CuCl sowie für ArN_2Cl und CuBr folgendermassen darstellen:



Auch bei der von Sandmeyer entdeckten Umwandlung von Diazoniumsalzen in Nitrobenzole [6]) dürften Doppelverbindungen eine Rolle spielen, zumal z. B. das Doppelsalz Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit $(ArN_2.NO_3)_2.Hg(NO_2)_2$ hierbei fast glatt Nitrobenzol liefert [5]).

---

[1]) P. Klason, Berl. Ber. **20**, 349.
[2]) Leuckart, Journ. pr. Chem. **41**, 184.
[3]) Sandmeyer, Berl. Ber. **17**, 2650; **23**, 1880.
[4]) Sandmeyer, Berl. Ber. **20**, 1495; **23**, 1630.
[5]) Hantzsch u. Blagden, Berl. Ber. **33**, 2545.
[6]) Berl. Ber. **20**, 1495; **23**, 1630.

Die „Gattermannschen Reaktionen“ — ein Spezialfall der Sandmeyerschen — beruhen auf Ersatz der Cuproverbindungen durch Kupferpulver; sie wirken anscheinend meist rein katalytisch, wobei jedoch eine aktive Beteiligung des Katalysators sehr wohl möglich ist; so beim Uebergang von Diazohaloiden in Halogenbenzole und von Syndiazocyaniden in Cyanbenzole; vielleicht auch beim Uebergang von Diazosalzen durch Kaliumcyanat in Phenylisocyanat[1]):

$$ArN_2Cl + KOCN \ (+ Cu) \rightarrow Ar.N{:}CO + KCl + N_2$$

Bisweilen tritt auch eine reduzierende Wirkung des Kupfers, bezw. der Cuproverbindungen hinzu; so z. B. bei der Nebenreaktion, welche aus Diazohaloiden Azokörper erzeugt:

$$2\,Ar.N_2.Cl + CuCl = 2\,CuCl_2 + Ar.N{:}N.Ar + N_2$$

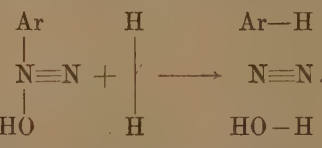
und bei der Umwandlung von Diazoniumsalzen in Benzolsulfinsäuren nach Gattermann:

$$Ar.N_2.SO_4H + SO_2 + Cu = Ar.SO_2H + SO_4Cu + N_2$$

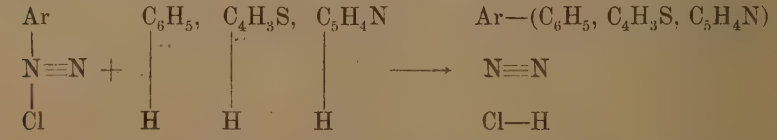
Noch weniger ihrem Verlaufe nach bekannt sind die Umwandlungen (Reduktionen) von Diazokörpern in Diphenylkörper unter verschiedenen Bedingungen, die man empirisch meist unter das Schema

$$2\,Ar.N_2.X + 2\,R = 2\,RX + Ar.Ar + 2N_2$$

bringen kann. Die Reduktion normaler Diazolösungen zu Kohlenwasserstoffen durch Zinnchlorür in alkalischer Lösung könnte vielleicht auf einer Reduktion von Diazoniumhydraten beruhen:



Auch die Umwandlung von Diazoniumsalzen durch aromatische und heterocyklische Verbindungen wie Benzol, Thiophen, Pyridin u.s.w. kann dem obigen Zersetzungsschema eingereiht werden:



zumal die letzterwähnten Verbindungen spurenweise dissociieren.

Dass der Verlauf vieler Diazospaltungen noch der Aufklärung

[1]) Gattermann, Berl. Ber. **25**, 1086.

bedarf, muss zugegeben werden. Doch ist diese Lücke vielleicht weniger durch zu geringe Kenntnis der Diazokörper bedingt, als vielmehr dadurch, dass gewisse Vorgänge und additionelle Verbindungen strukturchemisch nur annähernd wiedergegeben werden können. So dürfte namentlich A. Werners Theorie der Ammoniumsalze[1]) auch manche Erscheinungen bei den Diazoniumsalzen besser erklären.

Nicht der Benzolreihe zugehörige Diazokörper.

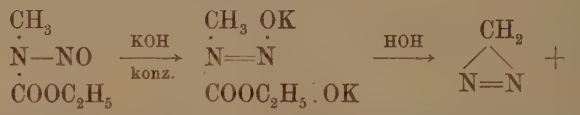
Die Diazotierbarkeit galt lange Zeit für eine Spezialreaktion der aromatischen Basen. In der That lassen sich echte aliphatische Amine nicht diazotieren; wenigstens konnte bisher aus keinem Alkylammoniumsalze ein fettes Diazoniumsalz $\begin{matrix} C_nH_{2n+1}.N.X \\ \| \\ N \end{matrix}$ gewonnen oder dessen Bildung wenigstens indirekt nachgewiesen werden. Fette Amine bilden relativ beständige Nitrite; die aus diesen eventuell gebildeten Diazokörper (bezw. Diazoniumsalze) zerfallen spontan, meist analog der Phenolspaltung, in Alkohole. Nach H. Euler ist die Reaktion von salpetriger Säure auf Amine zwar auch von zweiter Ordnung, aber von viel geringerer Geschwindigkeit als die der Diazotierung von Anilinbasen[2]). Nur die den Aminobenzolen noch am nächsten stehenden heterocyklischen Aminoderivate des Thiazols, Triazols, Tetrazols, Pyridins, Uracils, Coffeïns u. s. w. bilden wenigstens in stark saurer Lösung partiell Diazoniumsalze. Denn solche Diazolösungen kuppeln mit Phenolen (also z. B. zu Thiazol-azo-naphtol) und spalten sich auch in typischer Weise, wobei sie jedoch in der (zu ihrer Existenz notwendigen) stark salzsauren Lösung nicht in Hydroxylderivate, sondern meist in Chlorderivate (Chlorthiazole u. s. w.) übergehen.

Offene Diazokörper (Azokörper) der Fettreihe Alph.N:N.R existieren zwar in verschiedenen Typen, sind aber wenig zahlreich. Kuppelungserscheinungen und Isomerien, wie sie bei den Diazobenzolverbindungen auftreten, sind hier in keinem Falle beobachtet worden. Relativ stabile und mannigfaltige Diazo- bezw. Azoverbindungen leiten sich von gewissen heterocyklischen Gruppen, z. B. der Tetronsäure und den vorher erwähnten, partiell diazotierbaren Verbindungen, namentlich aber auch von der Kohlensäure und ihren stickstoffhaltigen Abkömmlingen, besonders dem Guanidin, ab. Auffallend

[1]) Ann. Chem. **322**, 261.
[2]) Oefvers. Vetensk. Acc. Forhandl. 1902; **59**, 111.

ist, dass gerade die einfachsten alkylierten Diazokörper von der Form $C_nH_{2n+1}.N:N.X$ kaum existenzfähig sind. Von denselben kennt man nur die kleine Gruppe der höchst unbeständigen

Methyldiazotate (Azotate) $CH_3.N:N.OK(+H_2O)$ und Benzylazotate $C_6H_5CH_2.N:N.OK$ $(+H_2O)$. Dieselben entstehen aus Nitrosomethylurethan und konzentrierten Alkalien als farblose Salze, die durch Wasser explosionsartig in Alkalien und Diazomethan zerfallen [1]). Wegen dieser Reaktion und ihrer Unbeständigkeit sind sie vielleicht als Syndiazotate aufzufassen, wonach ihre Bildung und Zersetzung folgendermassen verlaufen würde:



Werden die Alkyle durch heterocyklische Reste vertreten, so resultieren beständigere Diazotate; als Beispiel dienen die Salze des Diazotetrazols $CN_4H.N:N.OMe$ [2]).

Die diazoäthansulfonsauren Salze $C_2H_5.N:N.SO_3Me$, welche durch Oxydation hydrazinsulfonsaurer Salze entstehen [3]), und die Diazosulfonsäure aus Tetronsäure [4]) dürften wegen ihrer relativen Beständigkeit der Antireihe zugehören.

Diazohydrate und primäre Nitrosamine. Aus den obenerwähnten heterocyklischen Diazoniumsalzlösungen werden durch Alkalien gelbe, meist sehr unbeständige Verbindungen $R.N_2OH$ gefällt, die sich genau wie die Phenylnitrosamine als Pseudosäuren verhalten [5]), also heterocyclische primäre Nitrosamine $R.NH.NO$ sind.

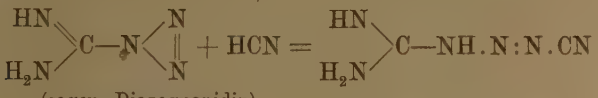
Die von Thiele [6]) entdeckte und als Nitrosourethan $COOC_2H_5.NH.NO$ angesehene Verbindung kann jedoch als ausgesprochene Säure nicht dem Typus der neutralen primären Nitrosamine entsprechen. Sie ist vielmehr eine Hydroxylverbindung, besitzt indes nach neueren Versuchen weder die ihr von Hantzsch [7]) beigelegte Diazohydratformel $COOC_2H_5.N:N.OH$, noch die von Brühl [8]) befürwortete Formel

---

[1]) Hantzsch u. M. Lehmann, Berl. Ber. **35**, 897.
[2]) J. Thiele, Ann. Chem. **273**, 147.
[3]) E. Fischer, Ann. Chem. **199**, 302.
[4]) L. Wolff, Ann. Chem. **312**, 123.
[5]) Hantzsch u. A. Engler, Berl. Ber. **32**, 1710.
[6]) Ann. Chem. **288**, 278, 304.
[7]) Berl. Ber. **32**, 1706, 3148.
[8]) Berl. Ber. **32**, 2177.

$COOC_2H_5.NH{=}N$
$\diagdown\diagup$
O
. Auch der zugehörige Aether besitzt nicht die Eigenschaften eines echten Diazoäthers.

Fette Diazoaminoverbindungen entstehen nach J. Thiele[1]) aus dem sogenannten Diazoguanidin durch Cyankalium. Da ersteres entgegen der Annahme seines Entdeckers aber keine Diazoverbindung, sondern ein Azid (Carbamidimidazid) ist[2]), so ist seine Umsetzung mit Cyankalium zu echtem Diazoguanidincyanid folgendermassen zu formulieren:



(sogen. Diazoguanidin) Carbamidimidazid — Diazoguanidincyanid

Auch ein „Diazoharnstoffcyanid" $NH_2.CO.NH.N{:}N.CN$ entsteht auf analoge Weise. Derartige Cyanide liefern ferner durch Addition an die Cyangruppe ganz ähnliche Produkte, wie die Diazobenzolcyanide, z. B. $R.NH.N{:}N.CO.NH_2$ u. s. w.

Diese fetten Diazoamidokörper sind schwach oder gar nicht mehr gelb gefärbt und bilden mit Säuren und Alkalien ziemlich beständige Salze.

Fette Azoverbindungen. Schon die von E. Fischer entdeckten gemischten Azokohlenwasserstoffe, z. B. Benzolazoäthan $C_6H_5.N{:}N.C_2H_5$ sind sehr unbeständig; einfache Azoparaffine, z. B. $C_2H_5.N{:}N.C_2H_5$ scheinen überhaupt nicht zu bestehen. Um so bemerkenswerter ist es, dass solche fette Azokörper, die an den mit der Azogruppe verbundenen Kohlenstoffatomen keinen Wasserstoff enthalten, recht beständig sind. Sie entstehen nach J. Thiele[3]) aus gewissen Aminokörpern und aus symmetrischen Hydrazinderivaten $R.NH.NH.R$ durch Oxydation. So bildet sich aus 2 Molekülen Aminoguanidin das Azodicarbamidin $NH_2.(NH)C.N{:}N.C(NH).NH_2$, aus welchem Azodicarbamid $CONH_2.N_2.CONH_2$ und azodikarbonsaure Salze $COOMe.N_2.COOMe$ erhalten werden; so bildet sich ferner aus Hydrazindikarbonsäureäther Azodikarbonsäureäther $COOC_2H_5.N{:}N.COOC_2H_5$. Auch Azotriazol existiert in freiem Zustande, Azotetrazol wenigstens in Form von Metallsalzen. Schliesslich können die von E. Fischer aus sekun-

[1]) Ann. Chem. **305**, 64.
[2]) Hantzsch u. Vagt, Ann. Chem. **314**, 340.
[3]) Ann. Chem. **270**, 6.

dären Hydrazinen $R_2N.NH_2$ durch Oxydation erhaltenen Tetrazone $R_2N.N:N.NR_2$ ebenfalls als fette Azokörper gelten.

Ringförmige Diazokörper $R.CH\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases}$.

Diese einzige Gruppe, die den Namen Diazokörper eigentlich noch verdient, ist von Th. Curtius in Form des Diazoessigäthers $COOC_2H_5.CHN_2$ entdeckt, ihr einfachster Repräsentant, das Diazomethan, von v. Pechmann erhalten worden. Ihre Bildung kann stets auf spontane Anhydrisierung primär erzeugter Diazohydrate $RCH_2.N:N.OH$ zurückgeführt werden.

Diazofettsäureäther entstehen direkt aus Aminoestern durch salpetrige Säure:

$$COOC_2H_5.CH.NH_2 + NO_2H = 2H_2O + COOC_2H_5.CH:N_2,$$

dergleichen gewisse Diazoketone, z. B. Benzoyldiazomethan $C_6H_5.CO.CH:N_2$ nach A. Angeli aus Aminoketonen.

Diazokohlenwasserstoffe entstehen aus Nitrosoalkylurethan durch Alkalien[1]), wobei sich primär die oben erwähnten Methyldiazotate bilden; ihre Bildungsgleichung ist bereits bei diesen (s. p. 76) aufgestellt. Untergeordnet erhält man Diazomethan auch aus Dichlormethylamin und Hydroxylamin[2]) in alkalischer Lösung:

$$CH_3.NCl_2 + H_2NOH + 2NaOH = 2NaCl + 3H_2O + CH_2N_2.$$

Ringförmige Diazokörper sind gelbe, meist leicht und unzersetzt flüchtige, gegen Alkalien recht beständige Stoffe, die aber selbst in sehr schwach saurer Lösung rasch die typische Diazospaltung erfahren, also auch bei ihrer Zersetzung wie bei ihrer Bildung als innere Anhydride von Syndiazoalkylhydraten $\begin{matrix}C_nH_{2n+1}.N\\ \vdots\\ HO.N\end{matrix}$ erscheinen.

So zerfallen sie unter Entwickelung von Stickstoff durch Sauerstoffsäuren in Alkohole, durch Halogenwasserstoffsäuren gleichzeitig teilweise auch in Halogenverbindungen, durch Blausäure in Alkylcyanide. Sie werden deshalb vielfach zu Methylierungen mit Erfolg verwendet. Auch hierbei dürften labile Synkörper der Fettreihe als spontan zerfallende Zwischenprodukte anzunehmen sein; die Reaktion mit Blausäure dürfte z. B. folgendermassen verlaufen:

$$CH_2\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases} + HCN = \left[\begin{matrix}CH_3.N\\ \|\\ CN.N\end{matrix}\right] = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CN\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}.$$

[1]) v. Pechmann, Berl. Ber. **28**, 855.
[2]) Bamberger, Berl. Ber. **28**, 1683.

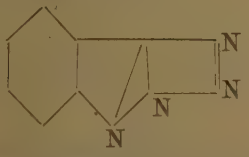
Abweichend von den offenen Diazobenzolkörpern geben sie mit Jod Dijodderivate:

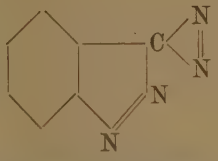
$$CH_2N_2 + J_2 = N_2 + CH_2J_2,$$

addieren sich an Acetylencarbonsäureester zu Pyrazolcarbonsäureestern[1]), und führen Benzol unter Stickstoffentwickelung in Derivate siebengliedriger Kohlenstoffringe[2]) über.

Von Diazomethanderivaten sind zu erwähnen die diazomethandisulfonsauren Salze [3]), die aus Cyankalium und schwefliger Säure entstehen, sowie das Diazoacetonitril $CN.CH:N_2$[4]).

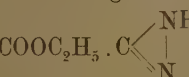
Auch die von Bamberger[5]) als eine neue Klasse von Diazokörpern eingeführten sogenannten Triazolene dürften schwerlich einen Vierring gemäss der von ihm aufgestellten Formel (1) enthalten, sondern wohl diazomethanähnliche Körper (Indiazon-Diazide) von der Formel (2) darstellen[6]):

(1) 

(2) 

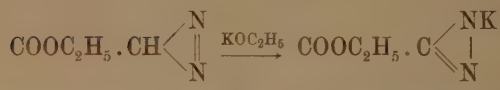
Durch Wanderung eines Wasserstoffs vom Kohlenstoff an den Stickstoff sind aus fetten Diazokörpern abzuleiten

Fette Isodiazokörper [7]), die deshalb so bezeichnet werden können, weil bekanntlich die sogenannten Isodiazobenzolverbindungen rationell Antidiazokörper zu nennen sind.

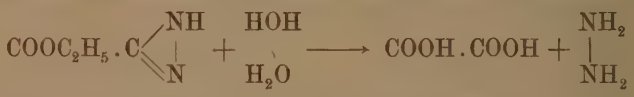
Von dieser äusserst unbeständigen Gruppe ist bisher nur bekannt der Isodiazoessigäther  , dessen Kaliumsalz durch Isomerisation aus Diazoessigäther entsteht:

---

[1]) E. Buchner, Berl. Ber. **22**, 2165; Ann. Chem. **273**, 222.
[2]) E. Buchner, Berl. Ber. **33**, 684.
[3]) v. Pechmann, Berl. Ber. **28**, 2374; **29**, 2161.
[4]) Th. Curtius, Berl. Ber. **31**, 2489.
[5]) Berl. Ber. **32**, 1773; Ann. Chem. **305**, 289.
[6]) Hantzsch, Berl. Ber. **35**, 89.
[7]) Hantzsch u. M. Lehmann, Berl. Ber. **34**, 2506.



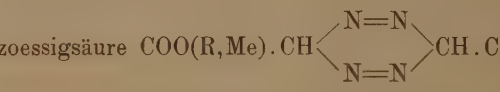
und der sich durch Säuren nicht wie der Diazoessigäther in Stickstoff und Glycolsäure, sondern in Hydrazin und Oxalsäure spaltet:

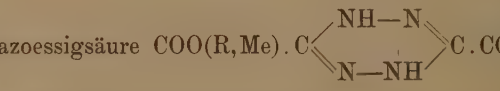


Als ein inneres Diazoanhydrid mit einem Fünfring ist das „Diazotetronsäureanhydrid“ [1]) anzusehen, bei dem aber der Diazocharakter wie bei den Thiodiazoanhydriden (p. 58) infolge der Ringbildung stark abgeschwächt ist. Gleiches gilt von der zahlreichen Gruppe der

Fetten Azide $R.N_3 = R.N\langle{}^{N}_{N}\rangle$, die aus monosubstituierten Hydrazinen $R.NH.NH_2$ und salpetriger Säure analog dem Diazobenzolimid (p. 63) entstehen. Von denselben sei nur erwähnt Carbaminsäureazid $COOC_2H_5.N_3$, Carbamidimidazid $NH_2.C(NH).N_3$ (sogenanntes Diazoguanidin) und Carbodiazid $N_3.CO.N_3$. Alle diese Körper gehen leicht in das anorganische Azid N_3H, die Stickstoffwasserstoffsäure über.

Polymere Diazokörper entstehen aus Diazoessigäther bezw. Isodiazoessigäther durch Erhitzen mit Alkalien [2]); sie sind nicht, wie früher angenommen, trimolekular, sondern nur dimolekular [3]), also Bisdiazoderivate:





Dieselben lassen sich überführen in die beiden polymeren Diazomethane

Bis-Diazomethan Bis-Isodiazomethan

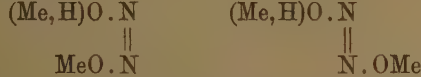
Alle diese Körper besitzen jedoch keinen Diazocharakter mehr.

---

[1]) L. Wolff, Ann. Chem. **213**, 123.
[2]) Th. Curtius, Journ. pr. Chem. **38**, 522.
[3]) Hantzsch u. O. Silberrad, Berl. Ber. **33**, 58.

Anorganische Diazoverbindungen.

Als solche zu bezeichnen sind die untersalpetrige Säure $N_2O_2H_2$ = HO.N:N.OH mit ihren Salzen und Aethern RO.N:N.OR; in gewissem Sinne auch die Tetrazone als deren alkylierte Amide $R_2N.N:N.NR_2$, sowie das von Angeli entdeckte sogenannte Nitrosohydroxylamin $N_2O_3H_2$, entsprechend seiner Auffassung als Oxim der Salpetersäure HO.NO:NOH; vielleicht auch das von Thiele [1]) entdeckte Isomere der untersalpetrigen Säure, das seiner Entstehung zufolge als Nitramid $NO_2.NH_2$ erscheint. Doch dürften dessen sehr unbeständige Salze wohl gleich den Hyponitriten die Strukturformel MeO.N:N.O (Me, H) besitzen und danach beide Salzreihen stereoisomere anorganische Diazoverbindungen sein [2]):



Allerdings sind die Isomerieverhältnisse zwischen freier untersalpetriger Säure und freiem Nitramid noch nicht genügend aufgeklärt. Thatsache ist jedoch folgendes:

Die untersalpetrige Säure zeigt Analogien mit den Antidiazobenzolhydraten, das Nitramid Beziehungen zu den Syndiazokörpern.

Untersalpetrige Säure entsteht nämlich aus Nitrosodimethyloxyharnstoff durch Alkalien, wobei als Zwischenprodukt notwendigerweise Nitrosohydroxylamin angenommen werden muss [3]):

Nitrosohydroxylamin ist also die tautomere Nebenform der untersalpetrigen Säure, genau wie Nitrosoaniline (primäre Nitrosamine) die Nebenformen der Antidiazobenzolhydrate sind.

Nitramid zerfällt andererseits nach Thiele durch Alkalien so äusserst leicht in Stickoxydul, dass man diese Reaktion in Beziehung zu dem spontanen Zerfall vieler Syndiazoverbindungen bringen, die Reaktion also so darstellen kann:

[1]) Ann. Chem. **288**, 267.

[2]) Hantzsch, Ann. Chem. **292**, 340.

[3]) Hantzsch u. Sauer, Ann. Chem. **299**, 67.

Hiernach dürften sich die Salze und Ester der untersalpetrigen Säure vom Antidiazodihydrat, die Salze aus Nitramid vom Syndiazodihydrat ableiten. Diese Vorstellungen dürfen freilich nicht mehr unverändert auf die beiden Wasserstoffverbindungen übertragen werden, seitdem die nächsten Verwandten des „Nitramids", die primären Nitramine $R.N_2O_2H$ als Pseudosäuren und damit als echte Nitrokörper $R.NH.NO_2$ erkannt worden sind, die sich erst bei der Salzbildung in Verbindungen vom Hydroxyltypus R.NNO.OMe umlagern. Ebenso wie die Isomerie zwischen Nitraminen und Isonitraminen (Nitrosohydroxylaminen) bleibt also auch die Isomerie zwischen den freien Wasserstoffverbindungen Nitramid und untersalpetriger Säure (Isonitramid) vorläufig noch unbekannt.

Ueber die Laktone.

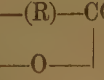
Von

Edv. Hjelt.

Professor an der Universität zu Helsingfors.

I. Zur Geschichte der Laktone. Allgemeine Uebersicht.

Die inneren Anhydride der Oxysäuren, welche nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt sind und also durch Wasserabspaltung zwischen Karboxyl und alkoholischem Hydroxyl im selben Molekül entstanden gedacht werden können, werden als Laktone bezeichnet.

Obgleich eine solche innere Veresterung bei Oxysäuren schon lange bekannt war, wie z. B. die Bildung der Parakonsäure aus Itamalsäure, der Terebinsäure aus Diaterebinsäure, die Kumarinbildung u. s. w., so wurde dieser Vorgang anfangs als eine der Laktidbildung bei der Milchsäure analoge Reaktion angesehen, weshalb derartige anhydrische Verbindungen als laktidartige Anhydride bezeichnet und mit den Laktiden zusammengeführt wurden. Erst mit der Entdeckung eines einfachen aliphatischen Laktons, des Isokaprolaktons, $C_6H_{10}O_2$, durch Bredt und Fittig[1]) im Jahre 1879, wurde klar, dass diese Anhydride ganz eigenartige Körper sind. Die eigentümliche Bildungsweise dieser Verbindung durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf eine ungesättigte Säure, Brenzterebinsäure, und ihre auffallenden Eigenschaften — ein leicht destillierbares Oel, vollkommen neutral, indifferent gegen Wasser und aus wässeriger Lösung ausscheidbar durch Natriumkarbonat — zeigten, dass sie mit den Laktiden gar nicht zusammengehörend sein konnte. Fittig stellte dementsprechend

[1]) Liebigs Ann. **200**, 58.

die inneren Esteranhydride, die er „Laktone“ nannte, als eine besondere Körpergruppe auf. Von damals bekannten Verbindungen rechnete er zu derselben die Parakonsäure, die Terebinsäure, die Akonsäure und die Mukonsäure, welche Laktone zweibasischer Säuren sind, weiter das Anhydrid der Benzhydrylbenzoësäure (Phenylphtalid), die Kumarine, das Phtalid von Hessert, das sogenannte Oxykampfersäureanhydrid von Wreden (Kampfansäure), das Santonin u. s. w. Dagegen sprach er das Salicylid als eine dem Laktid entsprechende Verbindung an[1]).

Fittigs Annahme, dass das Isokaprolakton nicht lange der einzige Repräsentant dieser Anhydride in der Milchsäurereihe bleiben würde, erwies sich als zutreffend. Die in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über ungesättigte Säuren führten bald zur Entdeckung und Isolierung mehrerer zu dieser Reihe gehörenden einfachen Laktone. Aus der Hydrosorbinsäure stellten Fittig und Hjelt[2]) das normale Kaprolakton, $C_6H_{10}O_2$, dar und aus der Allylessigsäure erhielt Messerschmidt[3]) das Valerolakton, $C_5H_8O_2$. Die angeführten Säuren lieferten zwar im Gegensatz zu der Brenzterebinsäure isolierbare Monobromadditionsprodukte (Monobromkapronsäure und Monobromvaleriansäure) diese gingen aber beim Kochen mit Wasser glatt in die entsprechenden Laktone über. Die Terakrylsäure (aus Terpenylsäure gewonnen) verhielt sich der Brenzterebinsäure ähnlich. Mit Bromwasserstoff behandelt wurde sie in ein Heptolakton, $C_7H_{12}O_6$ (Fittig und Krafft)[4]), übergeführt. Sämtliche Anhydride waren neutrale, unzersetzt destillierbare Verbindungen, die von Wasser nicht verändert wurden.

Saytzeff[5]) hatte im Jahre 1873 durch Reduktion des Succinylchlorids einen neutralen Körper erhalten, den er als das Aldehyd der Bernsteinsäure ansah. Bredt[6]) sprach die Vermutung aus, dass diese Verbindung das einfachste Lakton der Milchsäurereihe, das Butyrolakton, $C_4H_6O_2$, wäre. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde in der That kurz darnach von Saytzeff[7]) erwiesen. Dem völlig analog war das bei der Reduktion des Phtalylchlorids erhaltene, von Hessert[8])

---

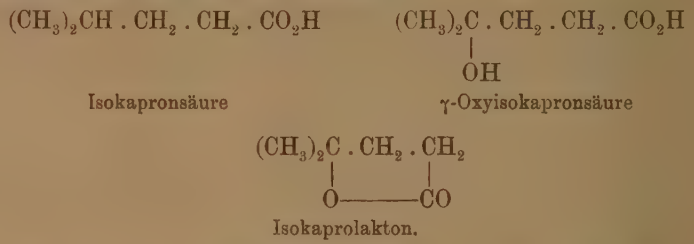
[1]) Liebigs Ann. **200**, 62.
[2]) Ibid. **208**, 67.
[3]) Ibid. **208**, 92.
[4]) Ibid. **208**, 86.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1256 (1873).
[6]) Ibid. **13**, 748 (1880).
[7]) Ibid. **13**, 1061 (1880).
[8]) Ibid. **11**, 237 (1878)

als ein inneres Oxysäureanhydrid erkannte Phtalid zunächst als Phtalaldehyd angesprochen worden[1]).

Die Laktonbildung erwies sich also als eine allgemeine Reaktion. Es schien von Anfang an sehr wahrscheinlich, dass sie von einer bestimmten Stellung des Hydroxyls zum Karboxyl in der Kohlenstoffverkettung abhängig war. Für die Terebinsäure wurde damals als die wahrscheinlichste Konstitutionsformel folgende angenommen:

$$(CH_3)_2CH.CH.CH.CO_2H$$
$$\quad\quad\quad

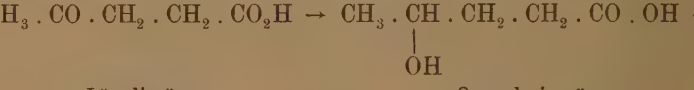
auf. War diese Annahme in Bezug auf die Stellung des Sauerstoffs zum Karboxyl richtig, so könnte erwartet werden, dass die Isokapronsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach R. Meyer eine γ-Oxykapronsäure liefern würde, welche nicht existenzfähig ist, sondern unmittelbar in Isokaprolakton übergeht:



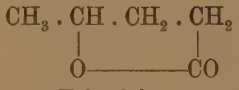
Isokapronsäure — γ-Oxyisokapronsäure

Isokaprolakton.

Wie Bredt[1]) erwies, ist das Produkt dieser Reaktion in der That das erwartete Lakton, dessen Konstitution als γ-Verbindung somit ausser Zweifel gestellt war. Dieselbe Stellung des Sauerstoffs muss in dem Butyrolakton (Anhydrid der γ-Oxybuttersäure) vorhanden sein. Für Valerolakton[2]) und Kaprolakton[3]), die beide bei der Oxydation Bernsteinsäure liefern, war diese Stellung auch wahrscheinlich gemacht, welche für das erstgenannte scharf bewiesen wurde durch die Gewinnung desselben aus Lävulinsäure (Wolff)[4]):

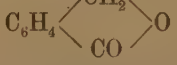


Lävulinsäure — γ-Oxyvaleriansäure



Valerolakton.

Auch in dem einfachsten Lakton der Benzolreihe, dem Phtalid



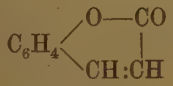
ist das mit dem Karbonyl verbundene Sauerstoffatom nochmals mit dem dritten Kohlenstoffatom, von der CO-Gruppe an, verbunden, nur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 748 (1880).
[2]) Messerschmidt, Liebigs Ann. **208**, 99.
[3]) Fittig u. Hjelt, ibid. **208**, 69.
[4]) Ibid. **208**, 104.

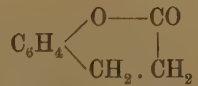
mit dem Unterschiede, dass zwei dieser Kohlenstoffatome dem Benzol angehören. Die Erlenmeyersche Annahme erwies sich somit als richtig, wenigstens insofern, dass es in erster Linie die γ-Oxysäuren, bezw. γ-halogensubstituierten Säuren sind, welche in Laktone übergehen [1]). Die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete, zunächst die von Gottstein [2]) und von Young [3]) über Wasserstoffaddition an verschiedenen synthetisch gewonnenen γ-Ketonsäuren, durch welche die Zahl der bekannten einfachen neutralen Laktone bereichert wurde, die von Hjelt [4]) über Anlagerung von Bromwasserstoff und Brom an Allylmalonsäure und Diallylmalonsäure (Bildung von Dilaktonen), sowie die von Jayne [5]) über Phenylbutyrolakton aus Isophenylkrotonsäure und die von Beer [6]) über Parakonsäure und Akonsäure, haben diese Ansicht vollauf bestätigt.

Eine ungemein grosse Anzahl von γ-Laktonverbindungen sind in den letzten 20 Jahren sowohl in der aliphatischen und alicyklischen, wie auch in der aromatischen Reihe dargestellt worden. Wo nur die konstitutionellen Bedingungen zur Bildung solcher inneren Anhydride vorhanden waren, sind sie auch, mit nur wenigen weiter unten zu besprechenden Ausnahmen, thatsächlich erhalten worden. Unter den γ-Laktonen der Benzolreihe sind namentlich Phtalidverbindungen, welche alle die Atomgruppierung des Phtalids enthalten, in reicher Fülle gewonnen worden.

Indessen waren in dem Kumarin und in dem Anhydrid der Melilotsäure (Hydrokumarsäure) Laktone bekannt, in denen der Brückensauerstoff am vierten Kohlenstoffatom, von der Karbonylgruppe an, gebunden ist.



Kumarin



Melilotsäureanhydrid.

Es könnte diese Ausnahme von der Regel von der Orthostellung bedingt sein. Um diese Frage zu beantworten, stellte Wolff [7]) eine δ-Ketonsäure, die γ-Acetobuttersäure, dar und setzte sie in alkalischer

[1]) Fittig, Liebigs Ann. **208**, 111.
[2]) Ibid. **216**, 29.
[3]) Ibid. **216**, 38.
[4]) Ibid. **216**, 52.
[5]) Ibid. **216**, 97.
[6]) Ibid. **216**, 77.
[7]) Liebigs Ann. **216**, 133.

Lösung der Einwirkung nascierenden Wasserstoffs aus. Es bildete sich hierbei die δ-Oxykapronsäure, welche freigemacht zum Teil in ihr Lakton, das δ-Kaprolakton, überging:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H \rightarrow \underset{\gamma\text{-Acetobuttersäure}}{CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H} \rightarrow \underset{\delta\text{-Kaprolakton.}}{CH_3 . C(O{-}CO) . CH_2 . CH_2 . CH_2}$$

Durch diese Synthese war also bewiesen, dass auch in der aliphatischen Reihe Laktonbindung mit dem vierten Kohlenstoffatom, von Karboxyl gerechnet, stattfinden kann, und dass man also zwischen γ-Laktonen und δ-Laktonen zu unterscheiden hat. Die Untersuchungen Wolffs ergaben ferner, dass die betreffende δ-Oxysäure beständiger ist, als die γ-Oxysäuren, und dass das δ-Kaprolakton leichter durch Wasseraufnahme in Oxysäure übergeht, als dies bei den γ-Laktonen der Fall ist. Ein ganz ähnliches Verhalten findet sich bei Melilotsäureanhydrid [1]) wieder.

Der Eintritt des Sauerstoffatoms des Laktonringes in das Benzol bedingt also keine wesentlichen Verschiedenheiten im allgemeinen chemischen Verhalten der betreffenden Körper. Das abweichende Verhalten des Kumarins, welches anfangs unverständlich war, konnte später, unter Beachtung der sterischen Verhältnisse, genügend erklärt werden.

Ausser δ-Kaprolakton wurden später einige andere neutrale, aliphatische δ-Laktone dargestellt, unter diesen das von Funk [2]) durch Erhitzen von δ-Chlorvaleriansäure gewonnene einfachste Glied der Reihe, das δ-Valerolakton:

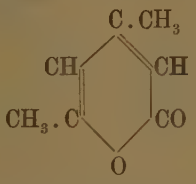
$$Cl . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . OH = HCl + CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 \quad (O{-}CO)$$

sowie Aethyl- und Benzyl-δ-kaprolaktone, welche Christ [3]) aus den entsprechenden Ketonsäuren durch Reduktion erhielt.

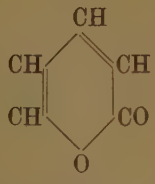
Schon im Jahre 1884 hatte Hantzsch [4]) bei seinen Untersuchungen über die Kondensationsderivate des Acetessigesters eine

[1]) Hochstetter, Liebigs Ann. **226**, 355.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2574 (1893).
[3]) Liebigs Ann. **268**, 110.
[4]) Ibid. **222**, 16.

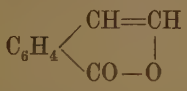
neutrale Verbindung, Mesitenlakton, erhalten, die er als δ-Lakton ansprach. Diese Annahme hat sich bestätigt, indem die Verbindung unzweifelhaft die Konstitution



besitzt [1]) und als das innere Anhydrid einer doppelt ungesättigten Oxysäure, Oxymesitenkarbonsäure, in die sie auch leicht übergeht, erscheint. Das Mesitenlakton kann als Dimethylderivat des α-Pyrons oder Kumalins

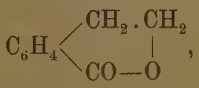


betrachtet werden. Alle die Körper, welche von dieser einfachen cyklischen Verbindung sich durch Substitution ableiten lassen, die sogenannten α-Pyronverbindungen, und zu ihnen gehören u. a. die Kumalinsäure und Isodehydracetsäure, sind den δ-Laktonverbindungen im weitesten Sinne des Wortes anzureihen. Ihnen schliessen sich als Benzoverbindungen die Isokumarinkörper an:

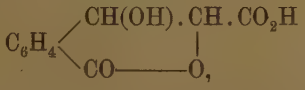


Isokumarin.

Das dem Isokumarin entsprechende gesättigte Lakton,



ist nicht bekannt, wohl aber einige Derivate desselben, wie das Lakton der o-Karboxyphenylglycerinsäure,



[1]) Anschütz, Bendix u. Kerp, Liebigs Ann. **259**, 166.

welches durch eine eigentümliche Reaktion, nämlich durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon gewonnen wurde und durch Kochen mit Salzsäure in Isokumarinkarbonsäure übergeht [1]).

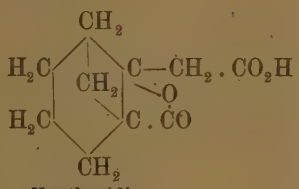
Die Zahl der bekannten δ-Laktonverbindungen, von den α-Pyronverbindungen abgesehen oder nicht, ist weit geringer als die der γ-Laktone.

Die β-halogensubstituierten Säuren zerfallen bei Einwirkung von Natriumkarbonat in Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, indem Bromwasserstoff eliminiert wird. Wie schon oben erwähnt wurde, nahm Erlenmeyer hier eine intermediäre Laktonbildung an. Es gelang Einhorn [2]) aus o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure bei dieser Reaktion das betreffende Lakton, das o-Nitrophenyl-β-milchsäurelakton:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH . CH_2$$
$$\quad\quad\quad

gewonnen. Dasselbe weicht in seinem Verhalten wesentlich von den oben genannten β-Laktonen ab. Es wird nämlich von den Alkalien in die Oxysäure übergeführt, welche nicht wieder in das Lakton verwandelt werden kann. Aehnlich verhält sich das von Komppa[1]) aus Bromtrimethylbernsteinsäure dargestellte β-Lakton der Trimethyläpfelsäure.

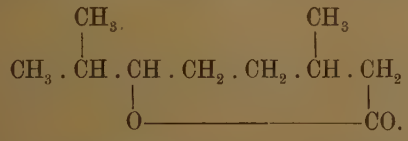
Nach der von H. Meyer für das Kantharidin aufgestellten Konstitution, wäre dasselbe ein alicyklisches β-Lakton, welches indessen zugleich als δ-Lakton aufgefasst werden kann und deswegen auch verhältnismässig beständig ist.



Kantharidin.

Die entsprechende Oxysäure, Kantharidinsäure, ist unbeständig, indem sie schon in wässeriger Lösung beim Erwärmen in Kantharidin übergeht.

Die δ-Stellung des Sauerstoffs wurde lange als die sozusagen oberste Grenze der Laktonbildung angesehen. Im Jahre 1896 hat indessen Oehler[2]) aus einer ε-Oxysäure der Terpenreihe bei der Destillation ein unter Wasserabspaltung gebildetes Oel erhalten, welches sich wie ein Lakton verhielt. Baeyer und Seuffert[3]) haben nachgewiesen, dass in dieser Substanz wirklich ein ε-Lakton vorliegt:

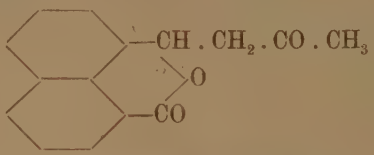


Es besitzt die Eigenschaften der γ- und δ-Laktone. Auch ein zweites ähnliches ε-Lakton ist von Baeyer und Villiger[4]) beschrieben worden. Es liegt also ausser Zweifel, dass auch ε-Oxysäuren unter Umständen wahre Laktone geben können.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 534 (1902).
[2]) Ibid. **29**, 27 (1896).
[3]) Ibid. **32**, 3620 (1899).
[4]) Ibid. **32**, 3625 (1899).

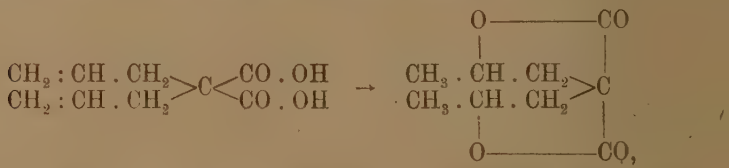
Ein sechsgliedriger Ring muss auch angenommen werden im Naphtaliddimethylketon und Naphtalidmethylphenylketon, welche von Zink[1]) durch Kondensation zwischen Naphtaldehydsäure und Aceton, bezw. Acetophenon dargestellt wurden. Die Verbindungen verhalten sich nämlich den aus Phtalaldehydsäure in ähnlicher Weise gewonnenen Laktonen (Phtalidketone) vollkommen analog.



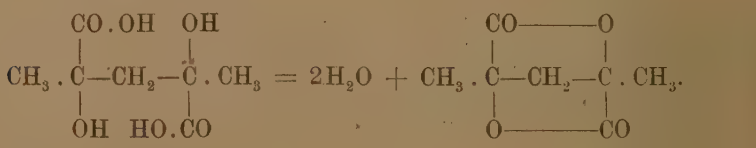
Naphtaliddimethylketon.

Die Bildung eines sechsgliedrigen Laktonringes ist offenbar hier durch die Peristellung begünstigt.

Wenn die nötigen Bedingungen vorhanden sind, kann die Laktonbildung auch zweimal im selben Moleküle stattfinden. Der erste Repräsentant solcher Dilaktone wurde von Hjelt[2]) im Jahre 1881 gewonnen, welcher fand, dass Diallylmalonsäure mit Bromwasserstoff behandelt, sofort in ein isomeres Dilakton übergeht:



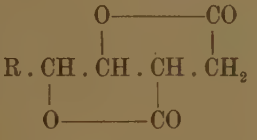
indem die zwei in γ-Stellung hinzutretenden Bromatome sofort wieder mit den Karboxylwasserstoffatomen als Bromwasserstoff austreten. Brom wirkt in ähnlicher Weise unter Bildung eines dibromsubstituierten Dilaktons. Aus der Dimethyloxyglutarsäure gewann Zelinsky[3]) ein Dilakton, in welchem eine Kette von drei Kohlenstoffatomen der beiden Laktonringe gemeinsam ist:



[1]) Monatsh. f. Chemie **22**, 819 (1901).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 625 (1882); Liebigs Ann. **216**, 67.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 4010 (1891).

Die Reaktion verläuft indessen hier in zwei Phasen, indem zunächst aus der Dioxysäure unmittelbar eine Laktonsäure entsteht, welche erst beim stärkeren Erhitzen weitere Laktonisierung erleidet.

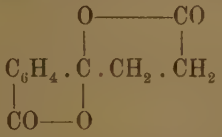
In der Parakonsäurereihe sind Dilaktone, und zwar als innere Anhydride der Oxyparakonsäuren von Fittig[1]) und Stobbe[2]) dargestellt worden. Sie sind nach der Formel



zusammengesetzt.

In der Benzolreihe stellen Hydrodiphtalyl (Wislicenus)[3]) und Pulvinsäureanhydrid (Spiegel)[4]) solche Doppellaktone vor. Auch die Usninsäure und einige nahe stehende Verbindungen sind nach Widmans[5]) Untersuchungen als Dilaktone zu betrachten. Die genannten Körper sind aber, im Gegensatz zu den oben angeführten, ungesättigte Verbindungen.

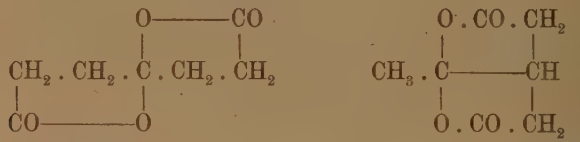
Eine spezielle Art unter diesen Verbindungen bilden die Ketodilaktone, welche aus γ-Ketodikarbonsäuren durch Wasserabspaltung entstehen und in welchen der Sauerstoffschluss zweier Laktonringe am selben γ-ständigen Kohlenstoffatom stattfindet. Die erst bekannte hierher gehörige Verbindung ist das Ketodilakton der Benzoylpropionorthokarbonsäure,



welche im Jahre 1884 von Roser[6]) durch Erhitzen eines Gemisches von Bernsteinsäure, Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten wurde. Durch trockenes Erhitzen der Bernsteinsäure gewann Volhard[7]) das Ketodilakton der Acetondiessigsäure und Emery[8]) erhielt

[1]) Liebigs Ann. **304**, 135.
[2]) Ibid. **321**, 105.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2178 (1884).
[4]) Liebigs Ann. **219**, 50.
[5]) Ibid. **310**, 281.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2770 (1884).
[7]) Liebigs Ann. **253**, 206; **267**, 48.
[8]) Ibid. **295**, 94.

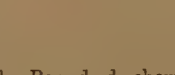
durch Kochen von γ-Acetyltrikarballylsäureester mit Salzsäure das Ketodilakton der β-Acetglutarsäure:



Eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Ketodilaktonen hat Fittig[1]) in der Kondensation zwischen den Anhydriden der Monokarbonsäuren (Fettsäuren, Benzoësäure) und gewissen dreibasischen Säuren, namentlich Trikarballylsäure, gefunden. Dieselbe wird weiter unten näher besprochen.

Die Ketodilaktone, welche neutral reagieren, gehen beim Erwärmen mit Wasser teilweise, bei Einwirkung von Alkalien vollständig in γ-Ketodikarbonsäuren über, welche wiederum beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in die Dilaktone verwandelt werden.

Bei der Besprechung der δ-Laktone wurde darauf hingewiesen, dass die Phenolsäuren, unter Voraussetzung dass sie Orthoverbindungen sind, denn nur diese sind der inneren Wasserabspaltung fähig, in Bezug auf Laktonbildung wesentlich mit den Alkoholsäuren übereinstimmen. Abgesehen von den Kumarinen, welche eine ganz spezielle Gruppe unter den aromatischen Laktonen bilden, waren indessen solche Phenolaktone nur in geringer Anzahl bekannt. Die γ-Verbindungen waren eigentlich nur durch das Oxyphenylessigsäurelakton[2]), $C_6H_4<\overset{O}{\underset{CH_2}{}}>CO$, vertreten. In dem Kondensationsvorgang zwischen Mandelsäure und Phenolen (siehe weiter unten) haben Bistrzycki und Flatau[3]) im Jahre 1895 eine Methode gefunden, die gerade diese Laktone zu den am leichtesten zugänglichen gemacht hat. Sämtliche so gewonnene Laktone sind Derivate der Oxydiphenylessigsäuren und ihr einfachster Vertreter (aus Mandelsäure und gewöhnlichem Phenol) ist das o-Oxydiphenylessigsäurelakton,



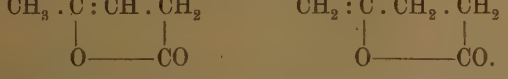
[1]) Liebigs Ann. **314**, 1.

[2]) Baeyer u. Fritsch, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 974 (1884).

[3]) Ibid. **28**, 989 (1895).

Diese Phenolaktone bilden sich überhaupt nicht, wie die gewöhnlichen γ-Laktone, in Wasserlösung, sondern beim trockenen Erhitzen der betreffenden Oxysäure.

Dass in dem Laktonring ungesättigte Kohlenstoffbindungen vorkommen können, ist schon aus der Zusammensetzung der Kumarine, des Mesitenlaktons u. s. w. ersichtlich. Ungesättigte γ-Laktone mit einer Doppelbindung in der cyklischen Verkettung bilden sich allgemein aus γ-Ketonsäuren bei trockener Destillation oder Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Die erste in dieser Richtung untersuchte Ketonsäure war die Lävulinsäure, welche bei der Destillation zwei ungesättigte Laktone, α- und β-Angelikalakton, liefert, für welche Wolff[1]) folgende Konstitutionsformeln aufstellte:



Spätere Untersuchungen haben ergeben, dass die beiden Verbindungen im Laktonring ungesättigt sind. Vor kurzem hat Thiele[2]) mehrere solche Krotonlaktone, wie er diese Verbindungen nennt, dargestellt und eingehend untersucht. Die Isomerieerscheinungen bei diesen, meistens paarweise auftretenden Laktonen, werden in anderem Zusammenhang besprochen. Von Alkalien werden die Krotonlaktone in die ursprünglichen Ketonsäuren wieder verwandelt.

In der vorstehenden geschichtlichen Darstellung sind in erster Linie die neutralen und unsubstituierten Laktone erwähnt worden. Ausser diesen existieren auch Verbindungen, die neben dem Laktoncharakter, infolge substituierender Gruppen, andere Funktionen besitzen. Unter diesen sind zunächst die Oxylaktone (Hydroxylaktone) zu nennen, welche eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen enthalten. Sie sind fast ausschliesslich γ-Laktone und bilden sich aus Dioxysäuren durch Wasserabspaltung, sowie durch direkte Oxydation der β-, γ-ungesättigten Säuren. Einige sind direkt synthetisch gewonnen, wie das von Rave und Tollens[3]) aus Formaldehyd und Lävulinsäure dargestellte kompliziert zusammengesetzte Lakton. Die einfachen Oxylaktone, welche eine Hydroxylgruppe im Laktonring in β-Stellung

enthalten, wie Oxyvalerolakton, Oxykapro-

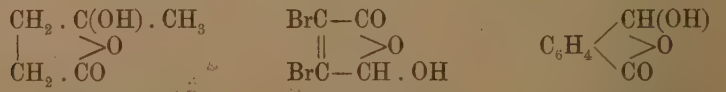
[1]) Liebigs Ann. **229**, 249.
[2]) Ibid. **306**, 194; Thiele u. Straus, ibid. **319**, 155.
[3]) Liebigs Ann. **276**, 69.

lakton u. s. w. sind von Fittig [1]) untersucht und charakterisiert worden. Ihr chemisches Verhalten ist ganz analog dem der nicht substituierten Laktone. Von Wasser werden sie nur sehr unvollständig, von starken Basen leicht in die Oxysäuren übergeführt. In Wasser sind sie leichter löslich als die hydroxylfreien Laktone, können aber aus der einigermassen konzentrierten Lösung durch Natriumkarbonat ausgeschieden werden.

Ein α-Oxylakton (Trimethyl-α-oxy-γ-kaprolakton) ist von Kohn [2]) direkt synthetisch aus Isobutyraldehyd dargestellt worden. Andere hierher gehörige Verbindungen sind von Erlenmeyer jun. [3]) durch Reduktion der α-Oxolaktone gewonnen. (Siehe unten.)

Besonders wichtig und bemerkenswert sind die von Kiliani, E. Fischer u. A. gewonnenen Laktone der Polyoxysäuren der Zuckergruppe, unter denen auch Oxydilaktone sich vorfinden. Sie spielen bekanntlich bei der Zuckersynthese eine Rolle, indem die meisten unter ihnen (die Monolaktone) leicht zu den entsprechenden Aldehyden (Zuckerarten) reduziert werden können. Das erst bekannte hierhergehörige Lakton war das von Péligot [4]) im Jahre 1880 entdeckte Saccharin, dessen Konstitution 3 Jahre später von Kiliani [5]) klargelegt wurde, indem es ihm gelang, dasselbe durch Jodwasserstoff zu α-Methylvalerolakton zu reduzieren.

Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass die γ-Ketonsäuren und γ-Aldehydsäuren nicht die in den gewöhnlichen Formeln ausgedrückte Konstitution besitzen, sondern Oxylaktone sind [6]), z. B.

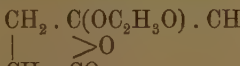


Lävulinsäure Mukobromsäure Phtalaldehydsäure.

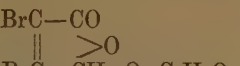
Diese Auffassung scheint nicht in dem chemischen Verhalten der betreffenden freien Verbindungen genügend begründet zu sein [7]); sie liefern aber Derivate, welche als Abkömmlinge solcher Laktone

[1]) Liebigs Ann. **268**, 1.
[2]) Monatsh. f. Chemie **19**, 519 (1898).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2224 (1898); **35**, 1935 (1902).
[4]) Compt. rend. **89**, 920; **90**, 1141.
[5]) Liebigs Ann. **218**, 361.
[6]) Bredt, Liebigs Ann. **236**, 225; Roser, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1322; Anschütz, Liebigs Ann. **239**, 177.
[7]) Siehe u. a. Bistrzycki u. Herbst, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1010.

ausgesprochen werden müssen. Zu diesen gehören z. B. die Acetylprodukte:

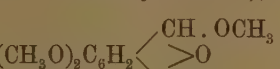


Acetyllävulinsäure



Acetylmukobromsäure

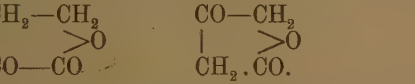
und die Pseudoester der o-Phtaldehydsäuren [1]), wie



Opiansäure-ψ-methylester.

Es liegt also hier eine Desmotropisomerie [2]) vor.

Laktone, welche zugleich Ketone sind und auch die zweite CO-Gruppe in der cyklischen Verkettung enthalten, werden Oxolaktone genannt. Die einfachsten Repräsentanten dieser Verbindungen wären α- und β-Oxobutyrolakton,



Die zweite dieser Formeln kommt der von Wolff [3]) aus Dibromacetessigester gewonnenen Tetronsäure zu, welche die Muttersubstanz der seit lange bekannten Tetrinsäure, Pentinsäure und Hexinsäure ist. Sie sind nämlich alkylsubstituierte Tetronsäuren. Auch die Pulvinsäure von Spiegel [4]) ist ein Derivat dieses Oxolaktons. Wie die β-Diketone und die übrigen Verbindungen, welche die Gruppe —CO . CH_2 . CO— enthalten, besitzen auch die β-Oxolaktone sauren Charakter und reagieren in vielen Fällen nach der tautomeren Enolformel —C(OH) : CH . CO—.

Auch Derivate des α-Oxobutyrolaktons sind bekannt. Zu diesen gehören die von Claisen [5]) beschriebenen Kondensationsprodukte aus Acetonoxalester mit Aldehyden, der von W. Wislicenus [6]) aus Oxalessigester und Benzaldehyd erhaltene Ketophenylparakonsäureester und

---

[1]) Goldschmiedt, Monatsh. f. Chemie **12**, 474 (1891); v. Hemmelmayr, ibid. **13**, 663 (1892); **14**, 390 (1893); Hamburger, ibid. **19**, 427 (1898).

[2]) Siehe Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **13**, 702 (1892) u. a.

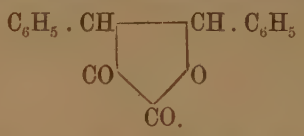
[3]) Liebigs Ann. **288**, 15; **291**, 226.

[4]) Ibid. **219**, 1.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 116 (1891).

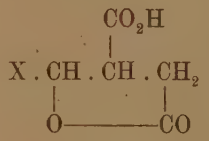
[6]) Ibid. **26**, 2144 (1893).

die von v. Erlenmeyer jun.[1]) aus Phenylbrenztraubensäure u. a. gewonnenen Laktone, wie das α-Oxodiphenylbutyrolakton,

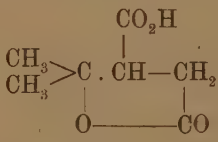


Durch Reduktion desselben mit Natriumamalgam bilden sich zwei Hydroxylaktone, deren Verschiedenheit auf stereochemischem Wege zu erklären ist.

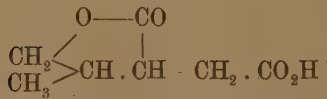
Laktonsäuren, welche innere Anhydride zwei- oder mehrbasischer Oxysäuren sind und eine oder mehrere freie Karboxylgruppen enthalten, sind in reicher Fülle dargestellt worden. Unter ihnen sind besonders zu erwähnen die Parakonsäuren, welche nach der Formel



konstituiert sind, worin X ein beliebiges Alkyl oder Aryl bezeichnet. Sie sind durch Kondensation zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure bezw. Brenzweinsäure leicht zu gewinnen und wurden namentlich von Fittig und seinen Schülern untersucht[2]). Mit ihnen isomer und aus ihnen gewinnbar sind die Isoparakonsäuren[3]), z. B.



Dimethylparakonsäure (Terebinsäure)



Isodimethylparakonsäure (Isoterebinsäure).

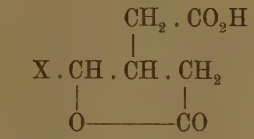
---

[1]) Erlenmeyer u. Knight, ibid. **27**, 2222 (1894); Erlenmeyer u. Lux, ibid. **31**, 2218, 2224 (1898).

[2]) Liebigs Ann. **255**, 1 u. a.

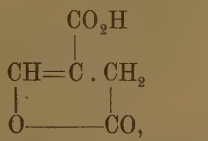
[3]) Fittig, ibid. **304**, 117.

Alle die Säuren, welche die Karboxylgruppe direkt mit dem Laktonring verbunden enthalten, werden als *Laktonkarbonsäuren* bezeichnet, während z. B. Säuren von dem Typus:

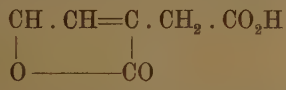


zu denen z. B. die Terpenylsäure gehört, die Namen Laktonessigsäuren beigelegt sind [1]). Die Laktonsäuren sind überwiegend γ-Laktone und verhalten sich chemisch, abgesehen von ihrer Natur als freie Säuren, vollkommen wie jene.

Unter den ungesättigten aliphatischen Laktonsäuren ist die einfachste und längst bekannte die Akonsäure,



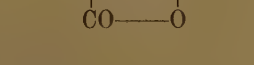
welche also in nächster Beziehung zur Parakonsäure steht und in diese durch Reduktion überführbar ist. Eine ähnliche Beziehung waltet zwischen den von Fittig [2]) entdeckten Isakonsäuren



und den Isoparakonsäuren. Diese im Laktonring ungesättigten Säuren sind Derivate der Krotonlaktone.

Zu den ungesättigten Laktonsäuren gehören weiter die Isokarbopyrotritarsäure, die α-Pyronkarbonsäuren (Kumalinsäure, Isodehydracetsäure), verschiedene Laktonverbindungen der Benzolreihe u. a.

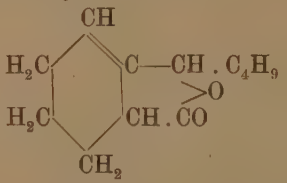
In den Kondensationsprodukten aus Aldehyden und Hippursäure nimmt Erlenmeyer jun. [3]) Laktone an, welche im Laktonring ein Stickstoffatom enthalten:



[1]) Fittig, Liebigs Ann. **314**, 1.
[2]) Ibid. **304**, 117.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2483 (1902).

und deshalb Azlaktone genannt werden. Ihre Bildung aus den Hippursäurederivaten, $\begin{matrix} R.CH:C.N.CO.C_6H_5, \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ durch Wasserabspaltung wäre nach dieser Auffassung ganz analog der Anhydridbildung bei den γ-Ketonsäuren, welche zu ungesättigten Laktonen führt.

In der Natur sind die Laktonverbindungen nicht sehr verbreitet, jedoch kommen solche unter den Produkten des vegetabilischen Lebens vor. Die wichtigsten unter den natürlichen Laktonen sind die Kumarine, unter diesen das einfachste das Kumarin selbst und die Oxykumarine, wie Umbelliferon, Aeskuletin, Daphnetin u. a., welche letztgenannten in den Pflanzen als Glykoside vorhanden sind (Aeskulin, Daphnin). Auch das wegen seiner physiologischen Wirkung wichtige Strophantin scheint ein Laktonglykosid zu sein. Ein interessantes Pflanzenlakton ist das Sedanolid, welches Ciamician und Silber[1]) aus den hochsiedenden Fraktionen des Sellerieöls isoliert haben und das riechende Prinzip dieses Oels ist. Es besitzt die Konstitution eines hydrierten (alicyklischen) Butylphtalids:



Ein einfaches Derivat des nicht hydrierten Phtalids ist das Mekonin oder Dimethoxyphtalid $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}>O$, welches sich in Opium fertig gebildet vorfindet und schon seit dem Jahre 1829 bekannt ist. Zu den längst als inneres Anhydrid einer Oxysäure erkannten Verbindungen gehört auch das Santonin, der wirksame Bestandteil der Wurmsamen (von Artemisia santonica). Es ist ein Abkömmling eines hexahydrierten Dimethylnaphtalins.

Unter den Flechtenstoffen sind wenigstens die von Spiegel untersuchte Vulpinsäure und die von Widman näher erforschte Usninsäure den Laktonverbindungen anzureihen.

Als ein Lakton, welches aus dem Tierreiche stammt, ist schliesslich das Kantharidin zu erwähnen (siehe S. 91).

Dass die Laktonbildung auf sterische Verhältnisse im Moleküle zurückzuführen ist, wurde schon im Jahre 1882 von Hjelt[2]) aus-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 492, 1419 (1897).

[2]) Ibid. **15**, 630 (1882).

gesprochen, indem er mit Rücksicht auf die auffallend leicht stattfindende innere Wasserabspaltung bei den γ-Oxysäuren bezw. γ-halogensubstituierten Säuren die Annahme machte, dass die Wirkungssphäre der Atome, welche durch vier Kohlenstoffatome getrennt sind, einander im Raume näher kommen, als die derer, welche durch eine kleinere Kohlenstoffkette verbunden sind. J. Wislicenus[1]) hat im Jahre 1887 in seiner bekannten Abhandlung „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen", von van't Hoffs stereochemischen Anschauungen ausgehend, die Theorie aufgestellt, dass die Kohlenstoffatome in offenen Ketten nicht auf einer geraden, sondern auf einer gekrümmten Linie angeordnet sind. Dann ist es verständlich, dass die innere Wasserabspaltung besonders leicht zwischen dem ersten und vierten, oder dem ersten und fünften Kohlenstoffatom eintritt, denn diese können sich durch Drehung einander so weit genähert haben, dass ein Ringschluss durch ein Sauerstoffatom leicht herbeigeführt werden kann. In einer Reihe von fünf Tetraëdern, wie sie in einer Verkettung von fünf Kohlenstoffatomen gedacht werden kann, verhalten sich die Entfernungen der ersten Tetraëderecke zu den vier anderen durch Drehung in grösste Nähe gebrachten Tetraëderecken wie 1 : 1, 02 : 0,07 : 0,07, welche Verhältnisse wohl angenähert die gegenseitigen räumlichen Entfernungen der an die Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen darstellen. Diese Anschauungsweise war natürlich nicht nur auf die Laktonbildung, sondern auf die intramolekularen Reaktionen überhaupt und speziell die unter Ringschliessung verlaufenden anwendbar.

Die ausserordentlich leichte Laktonbildung bei den Kumarinsäuren ist vom stereochemischen Standpunkte leicht erklärlich. Durch die doppelte Bindung ist nämlich die begünstigte Lage, die Cis-Stellung, in welcher die beiden Hydroxyle einander im Raum möglichst nahe kommen, fixiert, weshalb die intramolekulare Reaktion so leicht eintreten kann. Es liegen die Verhältnisse hier wie in Maleinsäure und anderen Verbindungen mit „malenoider" Konfiguration.

Die geometrisch isomeren o-Kumarsäuren, welche die fumaroiden (Cis-Trans-)Formen darstellen, sind dagegen zur Laktonbildung nicht geneigt, indem bei ihnen hierfür erst eine Umlagerung erforderlich ist.

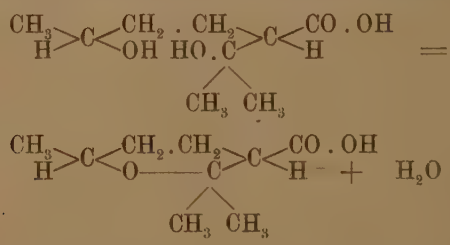
Kumarinsäure Kumarsäure.

[1]) Abh. d. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. XIV. 1.

In den gesättigten laktongebenden Verbindungen wird die Leichtigkeit der inneren Wasserabspaltung wesentlich durch die Konstitution beeinflusst, z. B. durch substituierende Alkyle, welche die Reaktion stark begünstigen. Auch hier liegt wesentlich ein sterischer Einfluss vor, indem die betreffenden Radikale eine räumliche Annäherung der aufeinander reagierenden Gruppen bewirken.

Andererseits sind Verbindungen bekannt, welche Hydroxyl und Karboxyl in γ- oder δ-Stellung enthalten, ohne dass eine Wasserabspaltung zwischen ihnen stattfindet. Zelinsky[1]) hat gefunden, dass von den zwei strukturidentischen, stereoisomeren, inaktiven Dimethyldioxyglutarsäuren die eine leicht zur Dilaktonbildung geneigt ist, während die andere beständig ist und sich nicht laktonisiert. Die eine entspricht der Mesoweinsäure, die andere der Traubensäure. In der ersteren befinden sich die Hydroxyle zu den Karboxylen in korrespondierender Lage, d. h. in möglichster Nähe, in der zweiten nicht.

Rupe und Ronus[2]) haben in der Terpenreihe eine Dioxysäure, Cinogensäure, erhalten, die eine Hydroxylgruppe in δ-Stellung zur Karboxylgruppe enthält, ohne dass die Säure ein Lakton bildet. Die gewöhnlichen Mittel zur Herstellung eines Laktons versagen hier gänzlich. Betrachtet man das Modell dieser Dioxysäure, so findet man, dass das Hydroxyl und Karboxyl in einer sehr ungünstigen Stellung zu einander stehen, während andererseits die beiden Hydroxyle eine genäherte Lage zu einander einnehmen, so dass zwischen ihnen Wasserabspaltung und Ringbildung möglich erscheint:



Destilliert man die Dioxysäure unter vermindertem Druck, so geht sie in der That zum grossen Teil in eine Säure der letztangeführten Konstitution, die Cinensäure, über. Aus diesen und anderen Erscheinungen erhellt, dass für das Eintreten der Laktonbildung eine gewisse Stellung des Hydroxyls zum Karboxyl in der Atomverkettung nicht

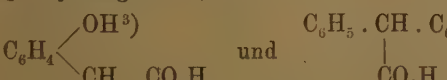
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 4006 (1891).
[2]) Ibid. **34**, 2191 (1901).

die einzige Bedingung ist, sondern dass auch eine sterisch begünstigte Lage dieser Gruppen zu einander vorhanden sein muss oder leicht eintreten kann.

II. Die Bildungsweisen der Laktone.

Die Reaktionen, welche zur Bildung von Laktonen führen, sind mannigfacher Art. Sie lassen sich aber in den allermeisten, wenn auch nicht gerade in allen Fällen, auf Wasserabspaltung aus Oxysäuren (Ketonsäuren) oder auf Halogenwasserstoffabspaltung aus halogensubstituierten Säuren, welche das Hydroxyl bezw. das Halogenwasserstoffatom in der für die Laktonbildung geeigneten Stellung enthalten, zurückführen. Alle die chemischen Vorgänge, bei welchen solche Säuren entstehen, sind zugleich direkte oder indirekte Gewinnungsmethoden für Laktonverbindungen.

Aus Oxysäuren durch Wasserabspaltung. Bei den meisten γ-Oxysäuren findet die innere Wasserabspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasserlösung, unmittelbar bei der Bildung der Säuren, bezw. beim Freimachen aus ihren Salzen statt, weshalb die γ-Oxysäuren als solche überhaupt nicht isoliert werden können. Einige, wie γ-Oxybuttersäure und α-Aethyl-γ-oxybuttersäure sind bei niederer Temperatur beständig [1]) und die Benzylalkohol-o-karbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\CO_2H\end{matrix}$, scheidet sich aus der konzentrierten wässerigen Lösung im krystallisierten Zustande aus [2]). Beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen tritt jedoch Laktonbildung auch hier ein. Dagegen gehen die o-Oxyphenylessigsäuren, wie



erst beim Destillieren in Laktone (Phenolaktone) über.

Zu bemerken ist, dass die β-γ- und α-γ-Dioxysäuren [5]) und auch die laktongebenden Polyoxysäuren kaum grössere Beständigkeit als die γ-Monooxysäuren zeigen. Die Laktone der Zuckergruppe bilden sich mehr oder weniger leicht beim Abdampfen der wässerigen Lösung der Oxysäuren.

---

[1]) Chanlaroff, Liebigs Ann. **226**, 325, 334.
[2]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 524 (1892).
[3]) Baeyer u. Fritsch, ibid. **17**, 973 (1884).
[4]) Bistrzycki u. Flatau, ibid. **28**, 989 (1895).
[5]) Fittig, Liebigs Ann. **268**, 4; Kohn, Monatsh. f. Chemie **19**, 521 (1898).

Die Laktonbildung ist eine umkehrbare Reaktion, weshalb die Umwandlung in Wasserlösung nie eine vollständige ist. Die umgewandelte Menge hängt unter sonst gleichen Umständen wesentlich von der Zusammensetzung der Oxysäure ab und ist bei der einfachsten γ-Oxysäure, der γ-Oxybuttersäure, am kleinsten, bei Siedetemperatur in 1%iger Lösung ungefähr 80 % [1]). Durch substituierende Alkyle wird die Leichtigkeit der Laktonbildung wesentlich begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmungen bei diesem Wasserabspaltungsprozess werden im letzten Kapitel besprochen werden.

Um eine möglichst schnelle und vollständige Umwandlung einer Oxysäure in Lakton zu erzielen, muss die Lösung nicht nur gekocht, sondern es müssen auch kleine Mengen einer Mineralsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, zugesetzt werden. Die Gegenwart einer fremden Säure wirkt nämlich stark beschleunigend auf den Vorgang der Laktonbildung ein. Das hierbei katalytisch Wirksame sind natürlich die freien Wasserstoffione. In schwächerem Grade wirkt auch die freie Oxysäure selber katalytisch ein (Autokatalyse), denn sie ist selbstverständlich teilweise dissociiert [2]). Ist das Lakton in Wasser schwerlöslich, so lässt sich die Umwandlung der Oxysäure sehr schön zeigen, wenn man eine heisse, klare wässerige Lösung derselben mit einem Tropfen einer heissen, sehr verdünnten Mineralsäurelösung versetzt. Es scheidet sich sofort das Lakton krystallinisch oder ölig aus [3]).

Wie die γ-Oxysäuren verhalten sich wesentlich auch die δ-Oxysäuren, nur verläuft die Umwandlung hier weniger leicht, indem die δ-Laktone grössere Neigung als die entsprechenden γ-Verbindungen zeigen, sich durch Wasseraufnahme wieder in Oxysäuren zu verwandeln.

Die ε-Laktone bilden sich gar nicht in wässeriger Lösung, sondern erst bei der Destillation der betreffenden Oxysäuren.

Die β-Laktone konnten bis jetzt nicht direkt aus den β-Oxysäuren gewonnen werden, ausgenommen das Kantharidin (siehe S. 91), welches aus Kantharidinsäure beim Erwärmen ihrer Lösung auf 60—70° entsteht [4]).

Der Umstand, dass einige ungesättigte α-Oxysäuren Laktone liefern, hatte zu der irrigen Annahme geführt, dass auch α-Laktone

---

[1]) Chanlaroff, Liebigs Ann. **226**, 333.
[2]) Henry, Zeitschr. phys. Chem. **10**, 96 (1892); s. a. Collan, ibid. **10**, 130.
[3]) S. u. a. Bredt u. Posth, Liebigs Ann. **285**, 351.
[4]) Homolka, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1083 (1886).

existenzfähig und recht beständige Körper sein können. Fittig[1]) hat aber gefunden, dass diese Säuren sich ausserordentlich leicht in γ-Ketonsäuren umlagern, welcher Umstand die Laktonbildung erklärt. Die Phenyl-α-oxykrotonsäure verwandelt sich schon bei ihrer gewöhnlichen Darstellungsweise in Benzoylpropionsäure, eine Reaktion, die von Fittig befriedigend erklärt worden ist:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \rightarrow C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

Gesättigte Säuren, welche ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom in γ-Stellung zum Karboxyl enthalten, lassen sich direkt zu Laktonen, bezw. Laktonsäuren oxydieren, indem intermediär durch Hydroxylierung eine γ-Oxysäure entsteht. Aus Isokapronsäure hat Bredt durch Oxydation mit Kaliumpermanganat das Isokaprolakton erhalten (siehe S. 86) und in ähnlicher Weise wurde Isobutylbernsteinsäure in Isoprolylisoparakonsäure übergeführt[2]):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . \underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CO_2H + O =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C . CH_2 . \underset{\displaystyle O\text{———}CO}{\underset{|\quad\quad|}{CH}} . CH_2 . CO_2H + H_2O.$$

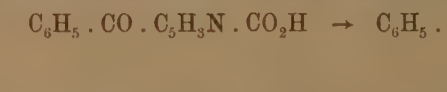
Aus Ketonsäuren (und Aldehydsäuren). Durch nascierenden Wasserstoff lassen sich die γ- und δ-Ketonsäuren in Laktone überführen, indem zunächst in freiem Zustande mehr oder weniger unbeständige Oxysäuren entstehen. Die Methode ist praktisch wichtig wegen der leichten Zugänglichkeit dieser Ketonsäuren. So wird z. B. das Valerolakton aus Lävulinsäure[3]), das Phenylvalerolakton aus Phenyllävulinsäure[4]) und das δ-Kaprolakton aus γ-Acetobuttersäure[5]) gewonnen. Der Acetoglutarsäureester liefert die δ-Kaprolakton-γ-karbonsäure[6]):

$$CH_3 . CO . \underset{|}{\overset{CO_2H}{CH}} . CH_2 . CH_2 . CO . OC_2H_5 \rightarrow CH_3 . \underset{\displaystyle O\text{———}CO}{\underset{|\quad\quad|}{\overset{CO_2H}{CH}}} . CH_2 . CH_2,$$

[1]) Liebigs Ann. **299**, 1.
[2]) Burwell, Liebigs Ann. **304**, 280.
[3]) Wolff, Liebigs Ann. **208**, 104.
[4]) Stern, ibid. **268**, 91.
[5]) Ibid. **216**, 133.
[6]) Fichter, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2368 (1896).

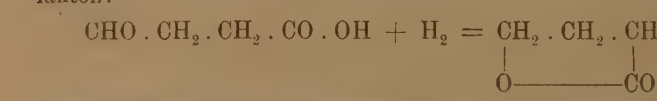
die o-Benzoylbenzoësäure das Phenylphtalid [1]):

und die β-Benzoylpikolinsäure das Benzhydrylpikolinsäurelakton [2]):



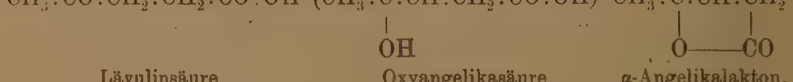
Die Reduktion wird in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam vorgenommen. Handelt es sich um Gewinnung eines einfachen neutralen Laktons, so wird die alkalische Lösung angesäuert, aufgekocht, mit Natriumkarbonat versetzt, und das Lakton mit Aether ausgezogen.

Die γ-Aldehydsäuren verhalten sich bei der Reduktion den γ-Ketonsäuren ähnlich. Aus β-Aldehydopropionsäure resultiert Butyrolakton:



Phtalaldehydsäure und Opiansäure werden zu Phtalid bezw. Mekonin reduziert.

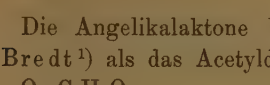
Die γ-Ketonsäuren können auch direkt unter Wasserabspaltung in Laktone übergehen. Die Monokarbonsäuren liefern hierbei ungesättigte Laktone und reagieren also wie ungesättigte γ-Oxysäuren. Die Wasserabspaltung findet statt bei der Destillation der Säure oder ihrer Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Auch hier wirken substituierende Alkyle befördernd auf die Anhydrisierung. Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaktion fast immer zwei isomere ungesättigte Laktone entstehen, wie aus Lävulinsäure [3]) die zwei Angelikalaktone, aus Desylessigsäure [4]) zwei Diphenylkrotonlaktone u. s. w. (siehe S. 95):



Lävulinsäure — Oxyangelikasäure — α-Angelikalakton.

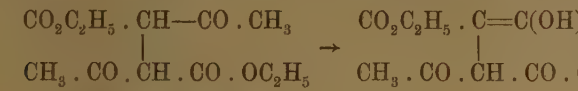
[1]) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 320 (1875).
[2]) Jeiteles, Monatsh. f. Chemie **22**, 846 (1901).
[3]) Wolff, Liebigs Ann. **229**, 249.
[4]) Thiele, ibid. **306**, 194.

Die Angelikalaktone bilden sich auch aus Acetyllävulinsäure, die Bredt[1]) als das Acetylderivat eines Oxyvalerolaktons betrachtet:



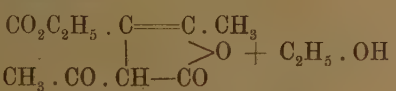
$CH_3 . C(O . C_2H_3O) . CH_2 . CH_2$, welche Annahme die Bildung eines ungesättigten Laktons beim Erhitzen einfach erklärt. Auch für die Lävulinsäure selbst wäre die Konstitution als Oxyvalerolakton (tautomere Form) nicht ausgeschlossen (siehe S. 96).

Aus Estern gewisser γ-Diketokarbonsäuren bilden sich unter Alkoholabspaltung Ketonlaktonsäureester. Eine Reaktion dieser Art ist die Bildung des Isokarbopyrotritarsäureesters beim Erhitzen von Diacetbernsteinsäureester, welcher hierbei als Enolverbindung reagiert[2]):



$CO_2C_2H_5 . CH(CO . CH_3) . CH_3 . CO . CH . CO . OC_2H_5 \rightarrow CO_2C_2H_5 . C(OH)=C(CH_3) . CH_3 . CO . CH . CO . OC_2H_5 =$

Diacetbernsteinsäureester

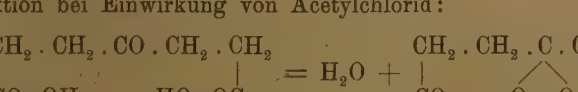


$CO_2C_2H_5 . C(CH_3)=C(CH_3) . CH(CO)_2O + C_2H_5 . OH$

Isokarbopyrotritarsäureester.

Eine ganz ähnliche Umwandlung erleidet der Dioxalbernsteinsäureester[3]). Die Reaktion scheint allgemeiner Natur zu sein.

Ketondikarbonsäuren, welche die CO-Gruppe in γ-Stellung zu den beiden Karboxylen enthalten, können unter Abspaltung eines Moleküls Wasser, an der sich die beiden Karboxylwasserstoffatome beteiligen, in Dilaktone (Ketodilaktone) übergehen. Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure unterliegt, wie Volhard[4]) fand, dieser Reaktion bei Einwirkung von Acetylchlorid:



$CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . OH \quad HO . OC = H_2O + CH_2 . CH_2 . C(CH_2 . CH_2) . CO . O . CO.$

Die β-Acidoxylglutarsäuren, $R . CO . CH(CH_2 . CO_2H)(CH_2 . CO_2H)$, welche in Fittigs Laboratorium untersucht wurden, gehen alle beim stärkeren

[1]) Liebigs Ann. **236**, 225; **256**, 314.
[2]) Knorr u. Haber, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1151 (1894).
[3]) Wislicenus u. Boeckler, Liebigs Ann. **285**, 11.
[4]) Ibid. **253**, 221.

Erhitzen vollständig, einige, wie Acetglutarsäure, schon beim Eindampfen ihrer wässerigen oder ätherischen Lösungen, teilweise in Dilaktone über [1]). Die Gewinnung solcher Dilaktone durch Erhitzen von Trikarballylsäure mit Säureanhydriden (Fittig), durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phtalsäureanhydrid (Roser) [2]) und von Bernsteinsäure für sich (Volhard) [3]), beruht auf intermediärer Bildung solcher γ-Ketodikarbonsäuren.

Die sogenannte Dilävulinsäure, welche zwei Ketogruppen in γ-Stellung zu den zwei Karboxylen enthält, konnte nicht in ein Anhydrid verwandelt werden. Sie bleibt beim Kochen mit Acetylchlorid, wie auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, unverändert [4]).

Aus halogensubstituierten Säuren. Wie die γ-Oxysäuren, sind auch die γ-halogensubstituierten Säuren der Regel nach sehr unbeständig. Viele unter ihnen sind überhaupt nicht existenzfähig, sondern gehen unmittelbar bei ihrer Bildung, z. B. aus ungesättigten Säuren, in Laktone über (siehe unten). Diese Unbeständigkeit zeigt sich namentlich in Gegenwart von Wasser, indem sie weit leichter hydrolysiert werden, als die α- und β-Säuren, auch unter Umständen, bei denen eine unmittelbare Laktonbildung nicht angenommen werden kann. Freer [5]) schreibt diese leichte Hydrolysation des γ-ständigen Halogenatoms dem unmittelbaren Einfluss des im Raum wenig entfernten negativen Karboxyls zu. Es scheint doch sehr wahrscheinlich, dass die kleinen Mengen Halogenwasserstoff, welche bei einer anfangs geringen Hydrolyse freigemacht werden, katalytisch die Laktonbildung bei der Oxysäure beschleunigen, wodurch das System gestört wird und die Hydrolyse rasch fortschreitet. Auch die isolierbaren hierher gehörigen Säuren verlieren also in Wasserlösung Halogenwasserstoff und liefern namentlich beim Erwärmen der Lösung die entsprechenden Laktone. Dass die Laktonbildung hier auch eine unmittelbare sein kann, ohne intermediäre Bildung einer Oxysäure, ergibt sich daraus, dass die γ-halogensubstituierten Säuren bei Einwirkung von Natriumkarbonat in der Kälte in Laktone übergehen und dies auch in den Fällen, wo die Oxysäuren verhältnismässig beständig sind [6]).

---

[1]) Liebigs Ann. **314**, 1; s. a. Emery, Journ. prakt. Chem. **53**, 306 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2770 (1884).

[3]) Liebigs Ann. **253**, 206.

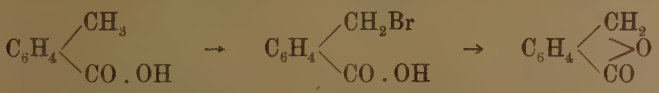
[4]) Kehrer u. Hofacker, ibid. **294**, 182.

[5]) Liebigs Ann. **319**, 345; vergl. Wegscheider, Monatsh. Chem. **23**, 289 (1902).

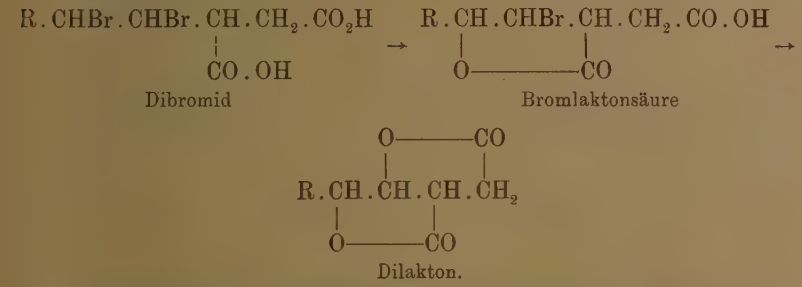
[6]) Siehe z. B. Fittig u. Jayne, Liebigs Ann. **216**, 107.

Nach dieser Bildungsweise, wobei namentlich die reaktionsfähigeren bromsubstituierten Säuren in Betracht kommen, ist eine grosse Anzahl Laktone und Laktonsäuren gewonnen worden, z. B. Valerolakton aus γ-Bromvaleriansäure [1]), Kaprolakton aus γ-Bromkapronsäure [2]), Phenylvalerolakton aus Phenyl-γ-bromvaleriansäure [3]), Parakonsäure aus Itabrombrenzweinsäure u. s. w.

Die Bildung des Phtalids bei Bromierung der o-Toluylsäure in der Wärme ist auch eine hierher gehörende Reaktion, denn intermediär muss hier eine in der Methylgruppe bromierte Säure entstehen [4]):



Die dibromsubstituierten Säuren mit einem Bromatom in γ-Stellung, wie die Dibromide der β-γ-ungesättigten Säuren liefern bei Erwärmen mit Wasser oder in alkalischer Lösung Bromlaktone, welche weiter in Oxylaktone bezw. ungesättigte Laktone übergeführt werden können [5]). Die Dibromide der Atikonsäuren verlieren leicht ein Molekül Bromwasserstoff unter Bildung von Bromlaktonsäuren, die in kalter alkalischer Lösung oder beim Kochen mit Wasser in neutrale Dilaktone übergehen (Fittig) [6]).

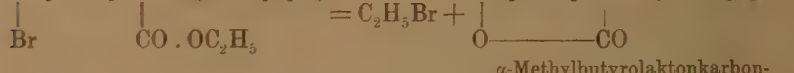


Obgleich die γ-halogensubstituierten Säuren bei Gegenwart von Wasser leicht zersetzt werden, sind einige unter ihnen im trockenen Zustande verhältnismässig beständig. Die Chlorbuttersäure kann mit nur ganz geringer Zersetzung bei vermindertem Druck (13 mm) de-

[1]) Messerschmidt, Liebigs Ann. **208**, 92.
[2]) Fittig u. Hjelt, ibid. **208**, 67.
[3]) Stern, ibid. **268**, 92.
[4]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 412 (1886).
[5]) Fittig, Liebigs Ann. **268**, 55.
[6]) Ibid. **304**, 133.

stilliert werden. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt sie bei der Destillation quantitativ in Chlorwasserstoff und Butyrolakton. Auch Brom- und Jodbuttersäure sind ziemlich beständige Verbindungen [1].

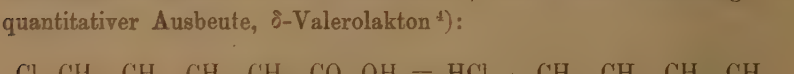
Die Ester der vorgenannten Säuren sind unzersetzt destillierbar und dies ist auch mit dem Methylester der Benzyl-o-chlormethylbenzoësäure der Fall. Andere γ-halogensubstituierte Säureester spalten sich dagegen bei der Destillation in Alkylhaloid und Lakton. So hat z. B. Marburg [2] beobachtet, dass γ-Brom- und γ-Chloräthylisobernsteinsäureester beim Erhitzen glatt nach folgender Gleichung zerfallen:



α-Methylbutyrolaktonkarbonsäureester.

Bemerkenswert ist das von Bredt [3] beobachtete verschiedene Verhalten des γ-Brom- und γ-Chlorisokapronsäureesters. Der erstgenannte zerfällt bei der Destillation in Bromäthyl und Isokaprolakton, während die Chlorverbindung hierbei hauptsächlich Chlorwasserstoff verliert unter Bildung von Brenzterebinsäureester.

δ-Halogensubstituierte Säuren sind in der aliphatischen Reihe nur wenige bekannt. Sie zersetzen sich beim Erhitzen. Die δ-Chlorvaleriansäure liefert bei der Destillation, wenn auch keineswegs in quantitativer Ausbeute, δ-Valerolakton [4]:



Zu erwähnen ist noch, dass die o-halogensubstituierten Säuren der Benzolreihe, welche das Halogenatom in der γ- oder δ-Stellung enthalten, wie o-Bromphenylessigsäure, die o-Halogenzimmtsäuren u. s. w. ganz beständige Verbindungen sind, die nicht in Laktone übergeführt werden konnten.

---

[1] Henry, Compt. rend. **101**, 1158; **102**, 368; Cloves, Liebigs Ann. **319**, 360.

[2] Liebigs Ann. **294**, 104.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 513 (1886).

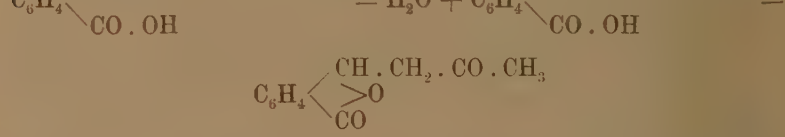
[4] Funk, ibid. **26**, 2574 (1893); Cloves, Liebigs Ann. **219**, 363.

Auch die β-Laktone sind nach dieser Methode gewinnbar. Wie schon im vorigen Kapitel (S. 85) erwähnt wurde, werden der Regel nach die β-bromsubstituierten Säuren von Sodalösung unter Bromwasserstoffabspaltung in Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zersetzt, wobei als Zwischenprodukt β-Laktone angenommen werden können. In gewissen Fällen, wie bei den Nitrophenyl-β-brompropionsäuren, sind diese durch Bromwasserstoffabspaltung entstandenen Laktone isoliert worden (siehe S. 90). Die Monobrom-as-dimethyläpfelsäure liefert bei Behandlung mit Silberoxyd das Dimethyläpfelsäurelakton [1]), $\begin{matrix} & CO—C(CH_3)_2 \\ & | \quad\quad | \\ & O—CH \cdot CO_2H, \end{matrix}$ und ähnlich verhält sich die Monobromtrimethyläpfelsäure [2]). Auch in diesen Fällen findet also eine β-Laktonbildung unter Bromwasserstoffabspaltung statt.

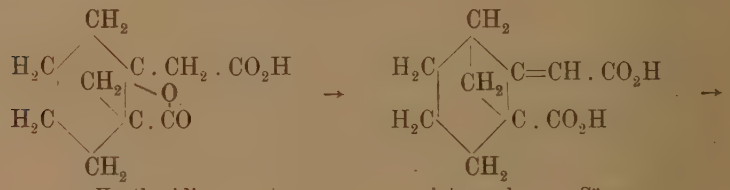
Aus ungesättigten Säuren. In einigen Fällen ist eine direkte Umlagerung einer ungesättigten Säure in isomeres γ-Lakton beobachtet worden. Die Brenzterebinsäure verwandelt sich bei der Destillation teilweise und bei längerem Kochen fast vollständig in Isokaprolakton (Geissler) [3]):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2$$
$$\quad\quad\quad

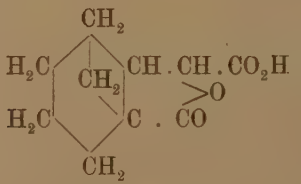
ungesättigte Säure angenommen werden, die sich in angeführter Weise umlagert. Phtalaldehydsäure und Aceton kondensieren sich zu Phtaliddimethylketon [1]):



Auch bei der Bildung der Kantharsäure aus Kantharidin bei Einwirkung von Jodwasserstoff, welche Reaktion als ein Uebergang eines β-Laktons in das isomere γ-Lakton angesehen werden kann, scheint intermediär eine ungesättigte Säure zu entstehen, die sich von selbst laktonisiert (H. Meyer) [2]).



Kantharidin — intermed. ung. Säure



Kantharsäure.

Diese Umlagerungsreaktionen bestehen in einer Anlagerung des Karboxyls an die ungesättigten Kohlenstoffatome, eine Anlagerung, welche durch die geringe Entfernung der betreffenden Atome im Raum ermöglicht wird.

Viele ungesättigte β-γ- und γ-δ-Säuren unterliegen einer Umwandlung in Laktone bei Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure, weil die betreffenden zunächst entstehenden bromsubstituierten gesättigten Säuren nicht existenzfähig sind oder äusserst leicht

---

[1]) Siehe Fulda, Monatsh. f. Chemie **20**, 698 (1899); Zink, ibid. **20**, 811 (1901).

[2]) Ibid. **19**, 707 (1898).

Bromwasserstoff unter Laktonbildung abgeben, und scheint diese Reaktion besonders bei den ungesättigten Säuren vorzukommen, in welchen eine Anhäufung von Kohlenwasserstoffradikalen vorhanden ist, ein Umstand, der wohl geeignet ist, die intramolekulare Entfernung zwischen einem γ-ständigen Halogenatom und dem Karboxyl zu verringern, wie ja auch die Laktonbildung aus Oxysäuren und Ketonsäuren durch substituierende Alkyle begünstigt wird. In dieser Weise entsteht Isokaprolakton aus Brenzterebinsäure [1]), Heptolakton aus Terakrylsäure [2]), Terebinsäure aus Terakonsäure [3]), Methylphenylparakonsäure aus der entsprechenden Itakonsäure [4]), Nonodilakton aus Diallylmalonsäure [5]) u. s. w. Die Umwandlung erscheint hier als eine unmittelbare. Bildet sich aber aus der ungesättigten Säure ein bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähiges Hydrobromadditionsprodukt, so muss zur Ueberführung in Lakton mit Wasser gekocht werden (s. S. 108). Zu bemerken ist, dass aus γ-δ-ungesättigten Säuren in dieser Weise γ-Laktone und aus δ-ε-Säuren δ-Laktone gewonnen werden [6]), welches natürlich mit der Anlagerungsart des Bromwasserstoffs zusammenhängt.

Zu dieser Laktonbildungsweise gehört auch die Umwandlung der Itakonsäuren in Parakonsäuren beim Kochen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure [7]), z. B.

Aethylitakonsäure — Aethylparakonsäure.

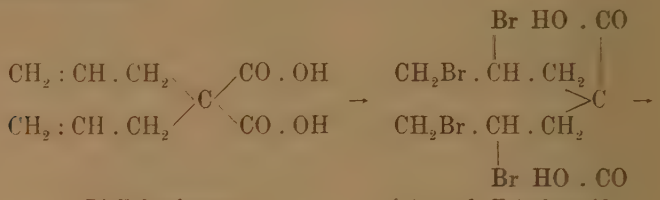
Nur eine dieser Säuren, Isopropylitakonsäure, macht hier eine Ausnahme, indem sie in eine andere isomere Laktonsäure, Isopropylisoparakonsäure (s. S. 98), übergeht.

Wie Bromwasserstoff wirkt auch Brom auf viele ungesättigte Säuren in der Art ein, dass unmittelbare Bildung von Lakton erfolgt, welche Reaktion selbstverständlich von Bromwasserstoffentwickelung

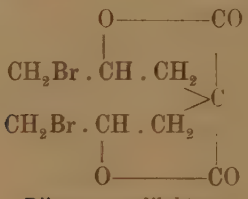
---

[1]) Bredt u. Fittig, Liebigs Ann. **200**, 58.
[2]) Fittig u. Krafft, ibid. **208**, 86.
[3]) Geisler, ibid. **208**, 54.
[4]) Stobbe, ibid. **282**, 294.
[5]) Hjelt, ibid. **216**, 67.
[6]) Fichter u. Langguth, Liebigs Ann. **313**, 371.
[7]) Fittig, Liebigs Ann. **304**, 125, 272; Stobbe, ibid. **282**, 295.

begleitet ist. Als Beispiele können Diallylmalonsäure[1]) und Phenylallylessigsäure[2]) dienen. Aus der erstgenannten entsteht quantitativ Dibromnonodilakton:

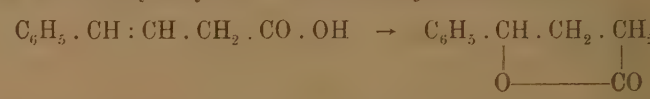


Diallylmalonsäure intermed. Tetrabromid



Dibromnonodilakton.

Am einfachsten lassen sich die ungesättigten Säuren durch verdünnte Schwefelsäure in Laktone überführen. Wie Fittig[3]) gefunden hat, unterliegen die β-γ- und die γ-δ-Säuren allgemein dieser Umwandlung, wenn sie mit einem Gemisch von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser einige Minuten erwärmt werden, und zwar entstehen hierbei γ-Laktone. Die Umwandlung ist nahezu quantitativ und ist ganz analog der Bildung von Alkoholen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure. Die zunächst resultierenden Oxysäuren zerfallen unter den Versuchsbedingungen sofort in Wasser und Laktone. Das zuerst in dieser Weise gewonnene Lakton war Phenylbutyrolakton aus Phenylisokrotonsäure[4]):



Die Reaktion ist weiter auf Hydrosorbinsäure (Kaprolakton), Allylessigsäure[5]) (Valerolakton), Alkylallylessigsäuren[6]) (Alkylvalero-

[1]) Hjelt, Liebigs Ann. **216**, 61.
[2]) W. Wislicenus u. Goldstein, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2601 (1896).
[3]) Ber. d. d. chem. G. **16**, 373 (1883); Liebigs Ann. **227**, 261.
[4]) H. Erdmann, ibid. **227**, 258.
[5]) Fittig, ibid. **227**, 261.
[6]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1857 (1896).

laktone), Phenylindonessigsäure[1]) u. a., sowie auf verschiedene ungesättigte zweibasische Säuren, die hierbei Laktonsäuren geben, angewandt worden.

Die ungesättigten Säuren liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dioxysäuren. Die aus den β-γ- und γ-δ-Säuren resultierenden Oxysäuren sind indessen unbeständig und gehen schon beim Ansäuern der alkalischen Lösung in Oxylaktone (γ-Laktone) über[2]). Aus Allylessigsäure wurde in dieser Weise Oxyvalerolakton[3]), aus Hydrosorbinsäure Oxykaprolakton[4]), aus Hydrocinnamenylakrylsäure Phenyloxyvalerolakton[5]) u. s. w. gewonnen:

$$\underset{\text{Hydrosorbinsäure}}{CH_3.CH_2.CH{:}CH.\underset{\displaystyle CO.OH}{\underset{|}{CH_2}}} + O + H_2O = \underset{\text{unbeständige Dioxysäure}}{CH_3.CH_2.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.\underset{\displaystyle CO.OH}{\underset{|}{CH(OH).CH_2}}} =$$

$$CH_3.CH_2.\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}.\underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH(OH).CH_2}} + H_2O$$

Aehnlich verläuft die Oxydation der Itakonsäure zur Oxyparakonsäure[6]).

Aus Säurechloriden und -Anhydriden. Wie in der geschichtlichen Darstellung erwähnt wurde, erhielt Saytzeff[7]) bei Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure auf Succinylchlorid eine Verbindung, die er als Bernsteinsäurealdehyd ansah, die sich aber später als das einfachste Lakton, Butyrolakton, erwies. In gleicher Weise hat später Hjelt[8]) aus Brenzweinsäurechlorid das Methylbutyrolakton, $C_5H_8O_2$, gewonnen. Das Phtalid war ebenfalls zuerst durch Reduktion des Phtalylchlorids von Hessert[9]) dargestellt worden. Wie J. Wislicenus[10]) fand, lässt sich auch das Phtalsäureanhydrid durch nascierenden Wasserstoff direkt in Phtalid überführen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + 4H = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>\!O + H_2O.$$

[1]) Stobbe u. Vieweg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1734 (1902).
[2]) Fittig, Liebigs Ann. **268**, 1.
[3]) Urban, ibid. **268**, 32.
[4]) Hillert, ibid. **268**, 38.
[5]) Mayer, ibid. **268**, 50.
[6]) Fittig, ibid. **305**, 41.
[7]) Liebigs Ann. **171**, 258.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2624 (1883).
[9]) Ibid. **10**, 1445 (1877).
[10]) Ibid. **17**, 2178 (1884).

Fichter und Herbrand[1]) haben gezeigt, dass auch die Anhydride der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure sich direkt zu den entsprechenden Laktonen reduzieren lassen, und die Reaktion scheint also für derartige Säureanhydride allgemeiner Natur zu sein. Sie wird zweckmässig in der Art vorgenommen, dass das Anhydrid in Aether gelöst, Natriumamalgam zugesetzt, und Salzsäure allmählich eingetröpfelt wird. Aus der Aetherschicht wird das Lakton gewonnen.

Die Laktonbildung bei der Reduktion der Chloride zweibasischer Säuren wird am leichtesten verständlich, wenn man für diese Chloride die unsymmetrische Konstitution annimmt:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CCl_2 \\ | \quad >O \\ CH_2 \cdot CO \end{array} + 4H = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad >O \\ CH_2 \cdot CO \end{array} + 2HCl.$$

Indessen ist zu bemerken, dass auch aus symmetrisch konstituierten Phtalderivaten, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CHCl_2\\CHCl_2\end{matrix}$, Phtalid entsteht. Der Phtalaldehyd lagert sich nämlich, in Gegenwart von Säuren, in Phtalid um[2]).

Eine Bildungsweise, welche sich der vorstehend angeführten nahe anschliesst, ist die bei Einwirkung von Zinkalkylen auf die Chloride der zweibasischen Säuren. Die zwei Chloratome des unsymmetrisch konstituierten Chlorides werden hier durch Alkyle statt durch Wasserstoff ersetzt. Die von Wischin[3]) aus Succinylchlorid und Zinkäthyl erhaltene, als Aethylendiäthylketon angesprochene Verbindung hat sich als γ-Diäthylbutyrolakton erwiesen[4]). Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CCl_2 \\ | \quad >O \\ CH_2 \cdot CO \end{array} + Zn(C_2H_5)_2 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \\ | \quad >O \\ CH_2 \cdot CO \end{array} + ZnCl_2.$$

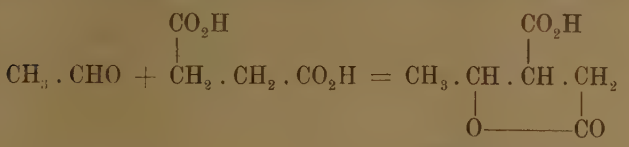
Ausser nach diesen einfachen Bildungsweisen können Laktone und Laktonsäuren nach verschiedenen kernsynthetischen Methoden gewonnen werden. Sie beruhen doch auf Kondensationsvorgängen oder anderen synthetischen Prozessen, die zur Bildung von Oxysäuren, Ketonsäuren oder halogensubstituierten Säuren führen, welche unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen sich sofort laktonisieren. Eine

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1192 (1896).
[2]) Hjelt, ibid. **18**, 2879 (1885); **19**, 411 (1886).
[3]) Liebigs Ann. **143**, 262.
[4]) Emmert u. Friedrich, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1851 (1882).

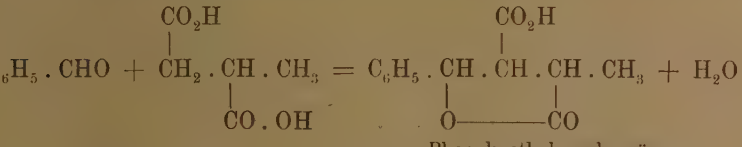
Besprechung derselben fällt ausserhalb des Rahmens dieser Monographie. Nur einige dieser Methoden müssen hier erwähnt und kurz besprochen werden.

Die Aldehyde kondensieren sich leicht mit bernsteinsaurem und brenzweinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Diese von Fittig[1]) näher untersuchte Reaktion verläuft ziemlich glatt bei 130° und führt zur Bildung von Parakonsäuren, z. B.:

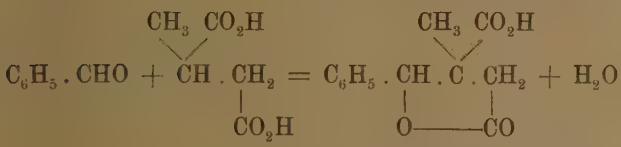


Methylparakonsäure.

Bei Anwendung von Brenzweinsäure statt Bernsteinsäure resultiert ein Gemisch zweier isomeren Alkylmethylparakonsäuren, z. B.:



α-Phenylmethylparakonsäure

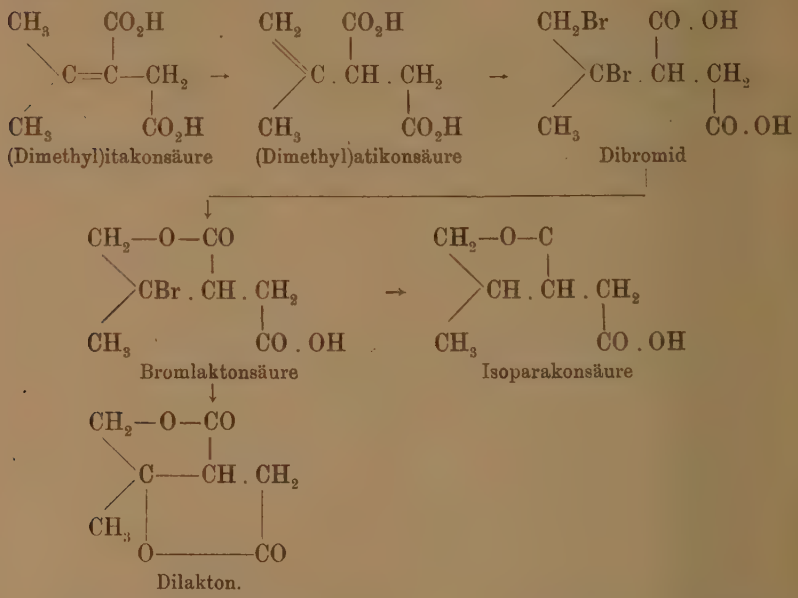


β-Phenylmethylparakonsäure.

Die aus Bernsteinsäure erhaltenen Laktonsäuren zerfallen beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in neutrale Laktone und in β-γ-ungesättigte Säuren, die sich in oben besprochener Weise leicht in γ-Laktone überführen lassen. Bei dieser Reaktion entstehen ausserdem die Anhydride der mit den Laktonsäuren isomeren ungesättigten Itakonsäuren, deren Ester sich auch ziemlich glatt bei Einwirkung von Natriumäthylat auf die Parakonsäureester bilden. Die Alkylitakonsäuren werden beim Kochen mit Natronlauge, wobei eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet, in die isomeren Alkylatikonsäuren verwandelt. Die Dibromide der letztgenannten Säuren gehen unter Bromwasserstoffabspaltung in Bromlaktonsäuren über,

[1]) Liebigs Ann. 255, 1.

die durch Wasserstoff Isoparakonsäuren und durch Kochen mit Wasser neutrale Dilaktone geben:



Die Dilaktone lassen sich dann noch weiter in ungesättigte Laktonsäuren, Isakonsäuren, überführen. Aus dem angeführten ist ersichtlich, in welchem ausgedehnten Masse die Kondensationsreaktion zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure sich zur Gewinnung von Laktonverbindungen ausbeuten lässt. Die Erforschung dieses weiten Gebietes ist in erster Linie das Resultat mehrjähriger Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern [1]).

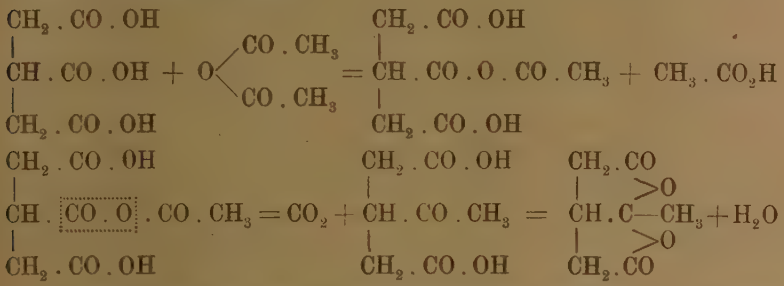
Die Ausgangsreaktion ist auch auf Ketone anwendbar, welche sich mit Bernsteinsäureester zu Estern der entsprechenden Itakon- bezw. Atikonsäuren kondensieren. Auf diesem Wege hat Stobbe eine Anzahl hierher gehörender Laktonverbindungen dargestellt [2]).

Bei den Kondensationen mit Oxalessigester werden öfters Laktonverbindungen, infolge einer primär stattfindenden Aldolkondensation und nachherigen Abspaltung von Wasser, gebildet [3]).

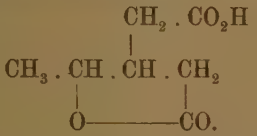
Bei der Besprechung der Ketodilaktone (S. 93) wurde erwähnt,

[1]) Liebigs Ann. **304**, 117; **305**, 1.
[2]) Ibid, **282**, 280; **321**, 105.
[3]) Siehe u. a. W. Wislicenus u. Beckh, ibid. **295**, 347.

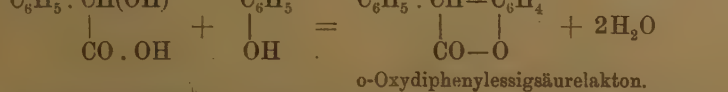
dass solche bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf das Natriumsalz der Trikarballylsäure gewonnen werden, indem die zunächst entstehenden γ-Ketondikarbonsäuren bei der Temperatur des Reaktionsgemisches nicht beständig sind. Der Verlauf dieses recht eigentümlichen Reaktionsvorgangs ist nicht ganz klargestellt, Fittig[1]) nimmt aber als die wahrscheinlichste Erklärung desselben die intermediäre Bildung eines Säureanhydrids an, welches durch Kohlensäureabspaltung in eine Ketonsäure übergeht:



Von Wasserstoff im Entstehungszustande werden die meisten dieser Ketodilaktone zu entsprechenden Laktonsäuren, Laktonessigsäuren, reduziert. Aus dem vorgenannten Dilakton der Acetglutarsäure resultiert die Valerolaktonessigsäure:



In dem Kondensationsvorgang zwischen Mandelsäure und Phenolen haben Bistrzycki und Flatau[2]) eine Reaktion gefunden, welche zu den früher schwer gewinnbaren γ-Laktonen der Phenolsäuren, und zwar der Oxydiphenylessigsäuren führt. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:



o-Oxydiphenylessigsäurelakton.

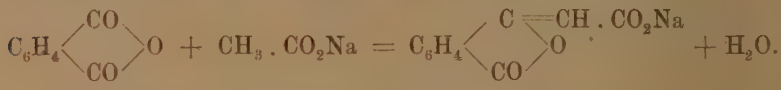
Die Kondensation, welche beim Erhitzen eines feinzerriebenen Gemisches der Säure mit 73 %iger Schwefelsäure einige Minuten auf

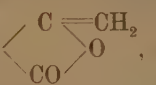
[1]) Liebigs Ann. **314**, 1.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 989 (1895); **30**, 124 (1897); Simonis ibid. **31**, 2821 (1898).

125° erfolgt, scheint auf alle nicht substituierte Phenole anwendbar zu sein und verdient namentlich wegen ihrer leichten Ausführbarkeit Beachtung.

Zur Darstellung von Phtalidverbindungen eignen sich besonders die Phtalaldehydsäuren (siehe S. 112) und das Phtalsäureanhydrid, welche sich bekanntlich mit verschiedenen Körpern leicht kondensieren lassen. Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf ein Gemisch von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid führt zur Phtalylessigsäure, eine Reaktion, die sich nach folgender Gleichung abspielt[1]):



Statt Essigsäure lassen sich bei der Reaktion auch andere Fettsäuren anwenden, wobei homologe Säuren entstehen[2]). Aus diesen Säuren lassen sich durch eine Reihe von Reaktionen, die Alkylenphtalide, wie Methylenphtalid,  , gewinnen[3]).

Auf die wichtigen Kumarinsynthesen von Perkin (Kondensation zwischen o-Oxyaldehyden und Fettsäuren) und von v. Pechmann (Kondensation der Phenole mit Acetessigester und mit Aepfelsäure), sowie auf die α-Pyronsynthesen von Hantzsch, Guthzeit u. a. und auf die Isokumarinsynthesen von Fritsch wird es genügen, hier hinzuweisen.

III. Chemisches Verhalten der Laktone.

Die Laktone zeigen überhaupt, im Gegensatz zu den Säureanhydriden, eine grosse chemische Indifferenz. Sie sind zu chemischen Umsetzungen mit anderen Körpern wenig geneigt, ein Verhalten, welches einerseits auf die Beständigkeit des Laktonringes, andererseits auf die Natur der Laktone als innere Ester zurückzuführen ist.

---

[1]) Gabriel u. Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1554 (1877); **11**, 1010 (1878); Roser, ibid. **17**, 2620 (1884).

[2]) Gabriel u. Michael, ibid. **11**. 1013 (1878); Bromberg, ibid. **29**. 1436 (1896).

[3]) Gabriel, ibid. **17**, 2521 (1884).

Verhalten zu Wasser.

Aus der Bildung der Laktone durch Wasserabspaltung aus den Oxysäuren bei niederer Temperatur folgt schon, dass sie keine grosse Neigung besitzen können, sich mit Wasser wieder zu vereinigen. Wie die Esterbildung, ist indessen auch die Laktonbildung eine umkehrbare Reaktion, weshalb die Laktone in Wasserlösung allmählich Wasser aufnehmen, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen Oxysäure und Lakton eintritt. Der Grenzwert dieser Umwandlung ist bei verschiedenen Laktonen sehr verschieden, in den meisten Fällen wird aber nur ein kleiner Bruchteil des Laktons hydrolysiert. Die meisten frisch bereiteten Wasserlösungen der Laktone reagieren neutral und nehmen erst nach längerem Stehen eine schwach saure Reaktion an. Unter den einfachen neutralen γ-Laktonen zeigt das Butyrolakton die grösste Neigung zur Wasseraufnahme. In 1 %iger Lösung bei Siedetemperatur ist der Gleichgewichtszustand bei ungefähr 80 % Lakton und 20 % Oxysäure erreicht [1]). Bei den kohlenstoffreicheren aliphatischen γ-Laktonen ist die umgewandelte Laktonmenge erheblich kleiner, z. B. bei Valerolakton wird unter obigen Verhältnissen nur 6,6 % in Säure umgewandelt [2]).

Die δ-Laktone, welche sich aus den betreffenden Oxysäuren weniger leicht bilden, nehmen andererseits leichter Wasser auf, als die entsprechend zusammengesetzten γ-Laktone es thun.

Wie Wolff [3]) bei dem δ-Kaprolakton fand, wird es beim einstündigen Kochen mit dem doppelten Volumen Wasser bis zu 35 % in Oxysäure übergeführt. Bei γ-Aethyl-δ-kaprolakton ist die umgewandelte Menge etwas geringer [4]). Die letztgenannte Verbindung bleibt an der Luft vollkommen neutral, während δ-Kaprolakton Wasser anzieht und nach kurzer Zeit sauer reagiert.

Die Ketodilaktone (S. 93) vereinigen sich verhältnismässig leicht mit Wasser und werden beim längeren Kochen ihrer Wasserlösungen fast vollständig in die entsprechenden Ketonsäuren umgewandelt [5]).

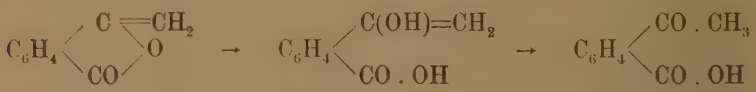
---

[1]) Chanlaroff, Liebigs Ann. **216**, 333.
[2]) Rühlmann u. Fittig, ibid. **216**, 343.
[3]) Liebigs Ann. **216**, 137.
[4]) Christ, ibid. **268**, 120.
[5]) Fittig, ibid. **314**, 20, 42.

Einwirkung von Basen.

Während die Laktone von Alkalikarbonaten in der Kälte nicht verändert werden, wirken die freien Alkalien, wie auf alle Ester, verseifend ein unter Bildung der Salze der Oxysäuren oder der betreffenden Ketonsäuren. Die Umwandlung verläuft langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen. Mit Baryumhydrat oder Kalkmilch muss längere Zeit gekocht werden. Andererseits wirkt Wasser auf die Natriumsalze einiger laktongebenden Oxysäuren bis zu einem gewissen Grade zersetzend ein, indem Natriumhydrat freigemacht und die Laktonbindung wieder geschlossen wird [1]). Auch die Erscheinungen bei der Titration mehrbasischer Laktonsäuren sind derart zu deuten, dass eine Rückbildung des Laktonringes unter Abspaltung von Alkali stattfindet oder genauer, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen Oxysäuresalz, Lakton und Alkali eintritt [2]).

Dass die β-γ- und γ-δ-ungesättigten Laktone durch Basen nicht in Salze der Oxysäuren, sondern in solche der γ-Ketonsäuren übergeführt werden, ist aus dem schon Mitgeteilten ersichtlich. Die Angelikalaktone geben Salze der Lävulinsäure, Methylenphtalid gibt Salze der Phtalonsäure [3]) u. s. w.



Methylenphtalid — unbeständ. Oxysäure — Phtalonsäure.

Die Laktonverbindungen, welche durch Kondensation zwischen Phtalaldehydsäure und Opiansäure und Ketonen gewonnen sind (siehe S. 112), verhalten sich nach Fulda [4]) wie „Pseudosäuren". Sie reagieren neutral, zeigen aber bei Einwirkung von Alkali „langsame und zeitliche Neutralisationsphänomene", indem sie hierbei allmählich in die tautomeren ungesättigten gelbgefärbten Säuren übergehen, z. B.:

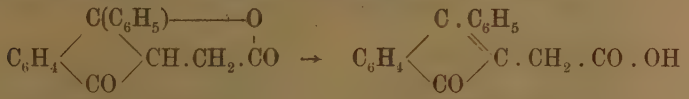
[1]) S. u. a. Stobbe, Liebigs Ann. **282**, 296; **321**, 122.

[2]) Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1958 (1897); H. Meyer, Monatsh. Chem. **19**, 712 (1898).

[3]) Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2521 (1884).

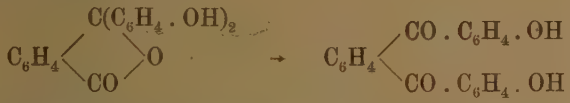
[4]) Monatsh. f. Chem. **20**, 698.

In einem von Stobbe und Vieweg[1]) beobachteten Falle findet bei Einwirkung von Basen auf ein Lakton eine direkte Aufspaltung zu einer beständigen isomeren ungesättigten Säure statt:



Phenylhydrindonacetolakton — Phenylindonessigsäure.

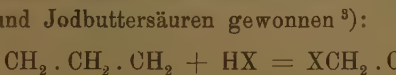
Die Phtaleine, welche freie Phenolhydroxyle enthalten, lösen sich bekanntlich in verdünnten Alkalien unter Bildung stark gefärbter Lösungen, während sie von konzentrierten Alkalien ohne Färbung aufgenommen werden. In dem letzteren Falle ist das Lakton offenbar zu Oxysäure hydrolysiert. Wie aber die Verhältnisse in den verdünnt alkalischen Lösungen stehen, ist nicht ganz klargestellt, jedenfalls ist aber eine gewöhnliche hydrolytische Spaltung der Laktonbindung unter diesen Umständen kaum annehmbar. Wahrscheinlicher erscheint, dass die Alkalien hier eine Tautomerisation zu symmetrischen Phtalophenonderivaten bewirken[2]), z. B.:



Die Laktongruppe besitzt nämlich an sich nicht chromophore Eigenschaften. Ueber das Verhalten und die Konstitution der Phtaleine, speziell in alkalischer Lösung, liegen viele Untersuchungen vor, die indessen hier übergangen werden müssen.

Einwirkung von Halogenwasserstoff.

Die Laktone, bei denen die entsprechenden halogensubstituierten Säuren verhältnismässig beständig sind, lassen sich durch gesättigte wässerige Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren aufspalten. Aus Butyrolakton werden in dieser Weise mit Leichtigkeit die γ-Chlor-, Brom- und Jodbuttersäuren gewonnen[3]):



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1736 (1902).
[2]) Siehe H. Meyer, Monatsh. f. Chem. **20**, 337 (1899).
[3]) Cloves, Liebigs Ann. **319**, 360.

Aus Phenylbutyrolakton lassen sich die Phenylhalogenbuttersäuren[1]), aus δ-Kaprolakton die γ-Bromvaleriansäure[2]) und aus Parakonsäure die Itabrombrenzweinsäure darstellen[3]).

Die β-Laktone unterliegen dieser Reaktion nicht[4]).

Mit Leichtigkeit wird die Laktonbindung aufgespalten, auch in den Fällen, wo die γ-halogensubstituierten Säuren nicht existenzfähig sind, wenn man die Laktone mit Alkohol und Halogenwasserstoff behandelt. Die Reaktion führt nämlich hier zu den Estern der halogensubstituierten Säuren, welche wenigstens bei niedriger Temperatur beständig sind. So erhielt Bredt[5]) in quantitativer Ausbeute γ-Chlor- und γ-Bromisokapronsäureester, als er in eine Lösung von Isokaprolakton in Alkohol Salzsäure resp. Bromwasserstoff bis zur Sättigung einleitete:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\,.\,CH_2\,.\,CH_2 + HBr + C_2H_5\,.\,OH =$$
$$\begin{matrix} | & | \\ O- & -CO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Die Laktone der γ-Phenolsäuren zeigen bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in absolut alkoholischer Lösung ein anderes Verhalten. Wie Cramer[6]) gefunden hat, gehen sie nämlich hierbei unter Alkoholaufnahme in Oxysäureester über:

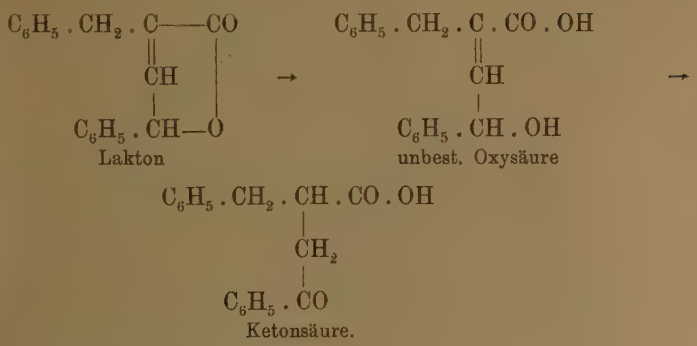
$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH-C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ CO-O \end{matrix} + C_2H_5\,.\,OH = \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH- \quad\quad C_6H_4 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CO\,.\,OC_2H_5OH \end{matrix}$$

o-Oxydiphenylessigsäurelakton — o-Oxydiphenylessigsäureester.

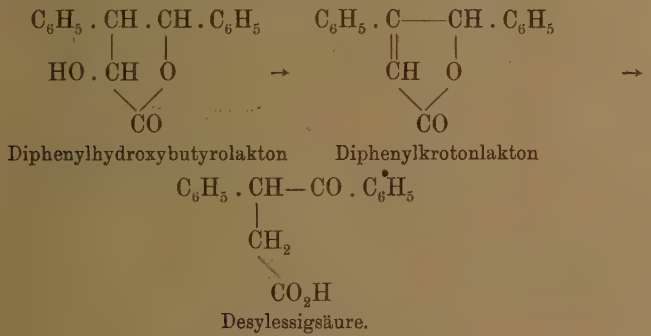
In Eisessig, gesättigt mit Bromwasserstoff, hat Thiele[7]) ein Mittel gefunden, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur gewisse ungesättigte Laktone hydrolysiert. Hierbei bilden sich indessen nicht die ungesättigten Oxysäuren, sondern isomere Ketonsäuren:

---

[1]) Morris, Liebigs Ann. **256**, 157.
[2]) Cloves, ibid. **319**, 367.
[3]) Swarts, Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 651.
[4]) Basler, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 3004 (1883).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 513 (1886).
[6]) Ibid. **31**, 2813 (1898).
[7]) Liebigs Ann. **306**, 191.

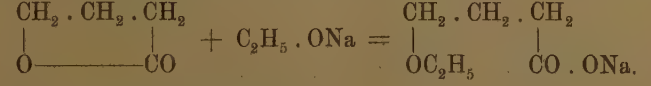


Eine ähnliche Aufspaltung des Laktonrings unter Bildung von γ-Ketonsäuren erleiden beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die von Erlenmeyer jun.[1]) untersuchten α-Hydroxylaktone, indem intermediär ungesättigte Laktone gebildet werden:



Einwirkung von Natriumäthylat.

Gegen Alkohol sind die Laktone beständig, wenn nicht Chlorwasserstoff zugleich anwesend ist (siehe oben). Auch Natriumäthylat vermag in der Regel die Laktonbindung nicht zu sprengen. Eine Ausnahme ist bei dem verhältnismässig leicht hydrolysierbaren Butyrolakton beobachtet worden, welches beim Erwärmen mit diesem Agens zum Teil in γ-äthyloxybuttersaures Natrium übergeht[2]):

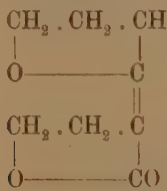


[1]) Ber. d. d. chem Ges. **31**, 2232 (1898).
[2]) Ström, Liebigs Ann. **267**, 200.

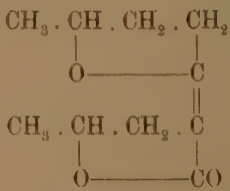
Dagegen bewirkt Natriumäthylat bei den neutralen γ-Laktonen eine Kondensation zweier Moleküle derselben unter Wasseraustritt:

$$\underset{\text{Valerolakton}}{2C_5H_8O_2} = \underset{\text{Divalolakton.}}{C_{10}H_{14}O_3} + H_2O$$

Die in dieser Weise entstehenden Verbindungen besitzen noch Laktoncharakter. Der erste Repräsentant solcher Kondensationsprodukte wurde von H. Erdmann[1]) aus Isokaprolakton erhalten und „Isokaprolaktoid" genannt. Fittig[2]) hat die Reaktion bei Valerolakton[3]), Kaprolakton[4]) und Butyrolakton[5]) durchgeführt und eingehender untersucht. Die diesbezüglichen Verbindungen hat er Divalolakton, Dihexolakton und Dibutolakton genannt. Die Konstitution derselben wäre in folgender Weise zu formulieren:

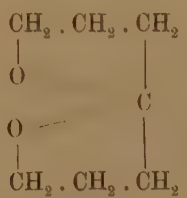


Dibutolakton



Divalolakton.

Diese Laktone werden von Alkalien in Monooxysäuren übergeführt, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht wieder laktonisieren, sondern unter Kohlensäureabspaltung in die neutralen sogenannten Oxetone sich verwandeln:



Oxeton.

Auf die Ester gewisser Laktonsäuren, der Parakonsäuren, wirkt Natriumäthylat umlagernd ein, indem isomere ungesättigte Säuren, die

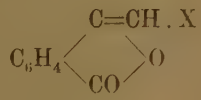
[1]) Liebigs Ann. **228**, 183.
[2]) Ibid. **256**, 50; **267**, 186.
[3]) Rasch, ibid. **256**, 126.
[4]) Dubois, ibid. **256**, 134.
[5]) Ström, ibid. **267**, 191.

Itakonsäuren, (oder vielmehr die Natriumsalze der Itakonestersäuren) entstehen [1]):

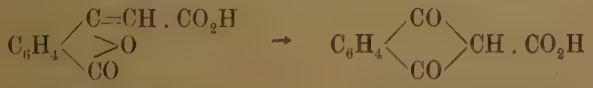
Alkylparakonsäure — Alkylitakonsäure.

Andere Laktonsäureester unterliegen dieser Umlagerung nicht. Der Aethylester der Terpenylsäure z. B., welche eine Laktonessigsäure ist, $(CH_3)_2C(CH_2.CO_2H).CH.CH_2$ (O———CO), gibt bei Einwirkung von Natriumäthylat zwei Laktone, $C_{15}H_{22}O_5$ (α- und β-Diterpolakton), welches Verhalten an das der neutralen Laktone erinnert [2]).

Eine bemerkenswerte Umlagerung findet bei den ungesättigten Phtalidderivaten vom Typus



statt, wenn sie mit Natriumalkoholat (Natrium und Methylalkohol) in der Kälte behandelt werden. Sie wandeln sich nämlich hierbei in die isomeren symmetrisch konstituierten Diketohydrindenverbindungen um [3]):



Phtalylessigsäure — Diketohydrindenkarbonsäure.

Bei Gegenwart von Natriumäthylat kondensieren sich einige Laktone mit Oxalester. W. Wislicenus [4]) untersuchte die Reaktion bei Phtalid und drückt den Vorgang durch folgende Gleichung aus:

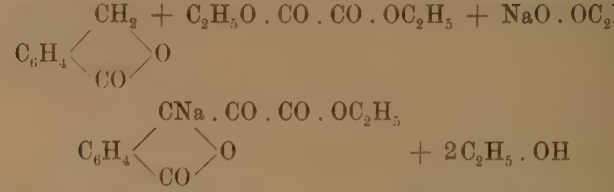
---

[1]) Fittig, Liebigs Ann. **256**, 50.

[2]) Fittig u. Levy, ibid. **256**, 109.

[3]) Gabriel u. Neumann, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 951; Natansohn, ibid. **26**, 2576 (1893).

[4]) Liebigs Ann. **246**, 342.



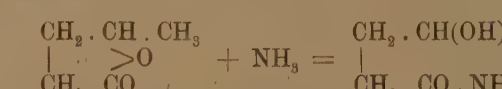
Die Laktonbindung wird also bei der Reaktion nicht gesprengt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Laktone.

Die Versuche von Granichstädten und Werner[1]) haben dargethan, dass die Laktone mit Zinkäthyl bei niedriger Temperatur nicht reagieren. Das Phtalid verhält sich sogar unter allen Umständen indifferent. Dagegen unterliegen Valerolakton und Butyrolakton einer Veränderung, wenn sie längere Zeit mit Zinkäthyl auf 110—120° erhitzt werden, und zwar bilden sich hierbei dieselben Oxetone, welche aus den Einwirkungsprodukten von Natriumäthylat auf diese Laktone gewonnen werden (siehe oben). Zunächst resultieren auch bei der Einwirkung des Zinkäthyls Divalolakton und Dibutolakton, welche dann beim Kochen mit Wasser und Zinkoxyd sich in Oxetone verwandeln.

Einwirkung auf Ammoniak (Amine).

Werden die einfachen aliphatischen Laktone mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak behandelt, so findet eine Vereinigung gleicher Moleküle der beiden Körper statt. Die Reaktion wurde zuerst mit Valerolakton von Neubauer[2]) durchgeführt und in folgender Weise formuliert:



Aehnlich verhalten sich Kaprolakton[3]) und Phenylbutyrolakton[4]), deren Ammoniakadditionsprodukte von Fittig als Oxysäureamide angesprochen wurden. In absolut alkoholischer Lösung verbindet sich Ammoniak mit den Laktonen erst beim längeren Erhitzen auf 100°,

[1]) Monatsh. f. Chemie **22**, 326.
[2]) Liebigs Ann. **227**, 97; Rasch, ibid. **256**, 149.
[3]) Dubois, ibid. **256**, 152.
[4]) Morris, ibid. **256**, 155.

während mit konzentriertem wässerigen Ammoniak die Vereinigung schon in der Kälte erfolgt. Auffallend ist, dass auch in diesem Falle nur das Amid, unter keinen Umständen das Ammoniumsalz der Oxysäure entsteht. Damit im Einklang steht auch die Beobachtung, dass die Laktonsäuren, wenn sie in überschüssigem Ammoniak gelöst werden und die Lösung bis zur neutralen Reaktion eingedampft wird, nur die Salze der Laktonsäuren, nicht die der Oxysäuren sich bilden [1]).

Cramer [2]) hat das Verhalten einiger γ-Laktone von Phenolsäuren gegen Ammoniak und Amine untersucht und gefunden, dass sie schon in der Kälte mit gesättigter Ammoniaklösung bezw. Aminlösung umgeschüttelt und stehen gelassen, Additionsverbindungen liefern. Aus o-Oxydiphenylessigsäurelakton, $C_6H_5 . CH . C_6H_4$ (CO—O), bilden sich die entsprechenden Amide:

$C_6H_5 . CH(CO . NH_2OH) — C_6H_4$ und $C_6H_5 . CH(CO . NH . CH_3OH) — C_6H_4$

Diese, wie auch die aus den aliphatischen Laktonen erhaltenen Amidverbindungen, sind recht unbeständige Körper, die sich bei höherer Temperatur sowie bei Einwirkung von Säuren wieder in ihre Komponenten spalten.

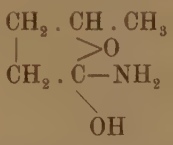
Dass diese Ammoniakadditionsprodukte wahre Oxysäureamide sind, ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit aus den Untersuchungen Cramers, welcher gefunden hat, dass das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf o-Oxydiphenylbromessigsäurelakton durch Salzsäure in Oxydiphenylglykokoll und nicht in ein Amidolakton übergeführt wird:

$C_6H_5 . CBr(CO—O) — C_6H_4 \rightarrow C_6H_5 . C(NH_2)(CO . NH_2)(OH) — C_6H_4 \rightarrow C_6H_5 . C(NH_2)(CO . OH)(OH) — C_6H_4$

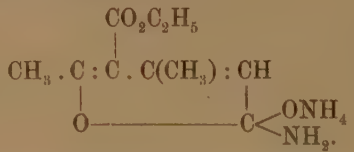
Durch diese Beobachtung wird Anschütz' [3]) Annahme, dass diese Amidverbindungen dem Aldehydammoniak ähnliche konstituierte Körper sind, wie z. B.

---

[1]) Fittig, Liebigs Ann. **256**, 147.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2813 (1898).
[3]) Liebigs Ann. **259**, 147, 176.



hinfällig. Diese Annahme hat sich darauf gestützt, dass die aus Isodehydracetsäureester, welcher als α-Pyronderivat ein δ-Lakton ist, erhaltene Ammoniakadditionsverbindung als Ammoniumsalz der Mesitenkarbaminäthyläthersäure angesehen werden kann [1]:



In einer Abhandlung über diesen Gegenstand zeigt H. Meyer [2] an einer grossen Anzahl von Beispielen, dass, wenn die Reaktion zwischen Lakton und Ammoniak nicht ganz ausbleibt (Kumarine), dieselbe zu einem Oxysäureamid führt. Aus demselben wird entweder das Lakton leicht regeneriert, oder dasselbe geht mehr oder weniger leicht durch blosses Umkrystallisieren, Erwärmen oder Digerieren mit Alkalien oder Säuren unter Wasserabspaltung in Imid (Laktam) über. Ob die eine oder andere Reaktion eintritt, hängt nicht von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Laktonring ab (β-, γ-, δ-Laktone), sondern ist vom Charakter des die Hydroxylgruppe in der Oxysäure tragenden Kohlenstoffatoms abhängig. Wenn dieses tertiär oder sekundär gebunden und ungesättigt ist, tritt die Imidbildung, sonst die Wiederbildung des Laktons ein.

Dem entsprechend bilden sich aus den Phenylkrotonlaktonen entsprechende Pyrrolonverbindungen [3], aus der Phtalylessigsäure und den verwandten Säuren Phtalimidylsäuren [4], aus dem Mesitenlakton und den Pyronverbindungen überhaupt beim Erhitzen mit Ammoniak Pyridinderivate [5].

---

[1] Hantzsch, Liebigs Ann. **222**, 25; Anschütz, Bendix u. Kerp, ibid. **259**, 174.

[2] Monatsh. f. Chemie **20**, 717.

[3] Klingemann, Liebigs Ann. **269**, 140.

[4] Gabriel u. Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1556 (1877).

[5] Hantzsch, Liebigs Ann. **222**, 25; Anschütz, Bendix u. Kerp, ibid. **259**, 166: Nieme u. v. Pechmann, ibid. **261**, 195.

Mit Hydroxylamin verbinden sich die Laktone als solche nicht[1]). Die Existenz der Phtaleinoxime kann durch eine Tautomerisation der Laktonverbindung zu einer Ketonverbindung erklärt werden (vergl. S. 123).

Einwirkung von Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

Von Hydrazinhydrat scheint die Laktonbindung sehr leicht gesprengt zu werden. Wie Wedel[2]) fand, wirkt dieses Agenz auf Phtalid in schwach erwärmter alkoholischer Lösung ein unter Bildung von o-Oxymethylbenzhydrazid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O + NH_2 . NH_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . OH\\CO . NH . NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Aus dem o-Oxydiphenylessigsäurelakton entsteht unter den nämlichen Verhältnissen o-Oxydiphenylacethydrazid:

$$\begin{matrix}C_6H_5 . CH . C_6H_4 . OH\\|\\CO . NH . NH_2.\end{matrix}$$

Einen ähnlichen Vorgang hat W. Wislicenus[3]) schon früher bei längerem Erwärmen von Phtalid mit Phenylhydrazin festgestellt. Das erhaltene Additionsprodukt besitzt nämlich höchst wahrscheinlich die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . OH\\CO . NH . NH . C_6H_5.\end{matrix}$ Einige Laktone, wie z. B. das Saccharin[4]), vermögen die Elemente des Phenylhydrazins schon beim Erwärmen mit einer verdünnten essigsauren Lösung des letzteren zu addieren. Andere Laktone liefern mit Phenylhydrazin nicht Additions-, sondern Kondensationsprodukte. Das Diphenylphtalid z. B. gibt einen Körper, dem R. Meyer und Saul[5]) die Formel

$$\begin{matrix}C_6H_4 . C(C_6H_5)_2\\|\quad\quad|\\CO—N_2H . C_6H_5\end{matrix}$$

---

[1]) V. Meyer u. Münchmeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1706 (1886).
[2]) Ibid. **33**, 766 (1900).
[3]) Ibid. **20**, 401 (1887); s. a. V. Meyer u. Münchmeyer, ibid. **19**, 1706 (1886).
[4]) E. Fischer u. Passmore, ibid. **22**, 2733 (1889).
[5]) Ibid. **26**, 1271 (1893).

zuschreiben. Noch komplizierter scheint die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Benzalphtalid vor sich zu gehen [1]).

Einwirkung von Cyankalium.

Das Cyankalium ist befähigt sich bei höherer Temperatur an einige Laktone anzulagern, indem unter Lösung der Laktonbindung das Kaliumsalz einer cyanierten Karbonsäure entsteht. W. Wislicenus [2]) hat die Reaktion bei Phtalid und Valerolakton untersucht. Aus dem letzteren bildet sich das Kaliumsalz der γ-Cyanvaleriansäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . CH_2 . CH_2 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad O \text{———} CO \end{array} + KCN = \begin{array}{l} CH_3 . CH . CH_2 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CN \quad\quad CO . OK. \end{array}$$

Das aus Phtalid erhaltene Additionsprodukt ist das Kaliumsalz der Benzylcyanid-o-karbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . CN \\ CO . OK. \end{matrix}$

Auch Santonin reagiert mit Cyankalium in der angeführten Weise [3]).

Verhalten bei der Oxydation.

Die Laktone zeigen bei der Oxydation je nach ihrer Konstitution ein sehr verschiedenes Verhalten. Allgemeine Gesichtspunkte lassen sich hier kaum aufstellen. Die einfachen neutralen Laktone geben überhaupt dieselben Oxydationsprodukte, welche aus den Oxysäuren erwartet werden können, obgleich sie weniger leicht als diese hierbei angegriffen werden. Die Laktone primärer Oxysäuren werden in die entsprechenden zweibasischen Säuren übergeführt, wie Phtalid in Phtalsäure. Die sekundären Laktone werden bei der Oxydation gespalten, wobei die normalen Verbindungen, z. B. Valerolakton [4]) und Kaprolakton [5]), Bernsteinsäure liefern. Die Laktone, welche den Ringsauerstoff an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, zeigen eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel. Das Iso-

[1]) Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1376 (1893); s. a. Hamburger, Monatsh. f. Chemie **19**, 443 (1898).

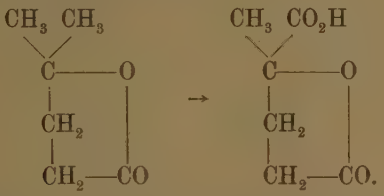
[2]) Liebigs Ann. **233**, 101.

[3]) Bödtker, Mitteil. nord. Naturforschervers. 1902.

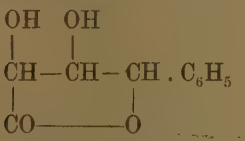
[4]) Messerschmidt, Liebigs Ann. **208**, 99.

[5]) Hjelt, ibid. **208**, 69.

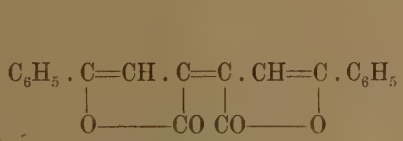
kaprolakton wird von verdünnter Salpetersäure zu der entsprechenden Laktonkarbonsäure oxydiert[1]):



Die ungesättigten α-β-Laktone werden, wie Thiele[2]) gefunden hat, von Kaliumpermanganat in Dioxylaktone übergeführt, während die isomeren β-γ-Verbindungen sich ganz anders verhalten. Das Phenyl-β-γ-krotonlakton gibt hierbei ein rotes Oxydationsprodukt, welches aus zwei Molekülen durch Verlust der Methylenwasserstoffatome entstanden ist[3]):



Phenyldioxybutyrolakton



Oxydationsprodukt aus Phenyl-β-γ-krotonlakton.

Verhalten bei der Reduktion.

Gegen reduzierende Agentien sind die Laktone überhaupt sehr beständig, wie schon daraus ersichtlich ist, dass einfache Laktone der Milchsäurereihe als Produkte der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Polyoxysäuren auftreten. Beim Kochen mit dem genannten Agens gehen z. B. Glukonsäure, Metasaccharinsäure und Galaktonsäure in normales Kaprolakton über[4]). Saccharin(säure)[5]) und Isosaccharin(säure)[6]) liefern unter denselben Umständen α-γ-Dimethylbutyrolakton. Beim starken Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor (220—250°) lässt sich doch z. B. das Valerolakton in normale Valeriansäure überführen.

---

[1]) Bredt, Liebigs Ann. **208**, 62.

[2]) Ibid. **319**, 198, 206, 221.

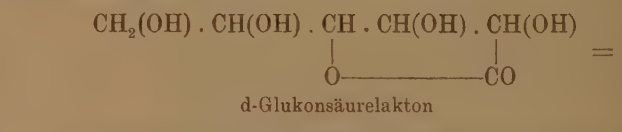
[3]) Kugel, ibid, **299**, 56; Thiele, ibid. **319**, 207.

[4]) Kiliani u. Kleemann, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1300 (1884); Kiliani, ibid. **18**, 642, 1555 (1885).

[5]) Kiliani, Liebigs Ann. **218**, 361.

[6]) Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 632 (1885).

Durch Natriumamalgam in schwach saurer Lösung lassen sich die Laktone der Polyoxysäuren zu den entsprechenden Aldosen reduzieren, welche von E. Fischer entdeckte Fähigkeit bekanntlich von grosser Bedeutung für den Aufbau bezw. die künstliche Darstellung der Zuckerarten ist:



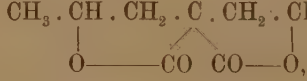
d-Glukonsäurelakton

d-Glukose (Traubenzucker).

Etwas langsamer und schwieriger als die aliphatischen Polyoxylaktone wird das Phenyltrioxybuttersäurelakton zu Phenyltetrose oxydiert [1]).

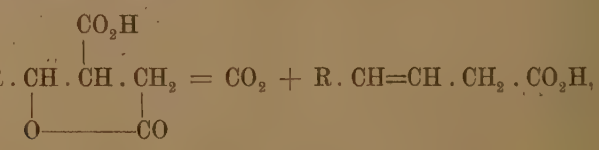
Verhalten bei trockener Destillation.

Die Laktone zeigen überhaupt bei höherer Temperatur eine verhältnismässig grosse Beständigkeit. Die einfachen neutralen Laktone sind unzersetzt destillierbar, und dies ist auch bei vielen Dilaktonen der Fall. Das aus Diallylmalonsäure erhaltene Dilakton:



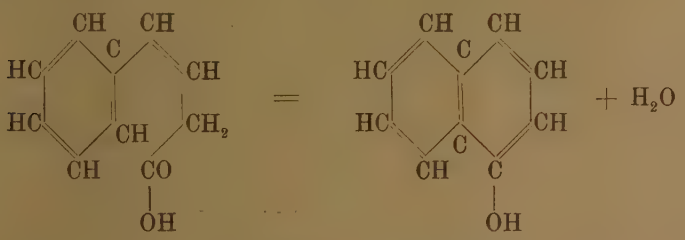
welches die zwei Laktonkarbonyle an demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält, lässt sich nichtsdestoweniger bei einer Temperatur von über 360° unzersetzt destillieren [2]).

Die Laktonsäuren vom Typus der Parakonsäure zerfallen bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung grösstenteils in β-γ-ungesättigte Säuren (Fittig) [3]):

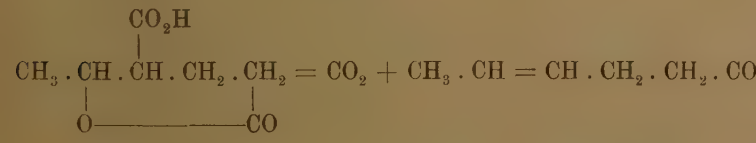


[1]) E. Fischer u. Stewart, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2559 (1892).
[2]) Hjelt, Liebigs Ann. **216**, 69.
[3]) Ibid. **255**, 1.

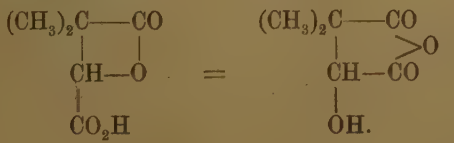
während die theoretisch einfachere Spaltung in Kohlensäure und neutrales Lakton nur als Nebenreaktion auftritt. Ausserdem bilden sich aus den aliphatischen Parakonsäuren immer Anhydride der mit den Parakonsäuren isomeren ungesättigten Säuren (Citrakonsäuren, Itakonsäuren). Bei der einfachsten Parakonsäure ist diese Umwandlung sogar die Hauptreaktion, und auch bei der Methylparakonsäure findet sie in erheblichem Masse statt. Die der aromatischen Gruppe angehörenden Parakonsäuren liefern bei der Destillation ausser den angeführten Zersetzungsprodukten auch Naphtalinderivate. Aus der Parakonsäure entsteht bei langsamer Destillation bis 25 % α-Naphtol, welches als ein Kondensationsprodukt der zunächst gebildeten Phenylisokrotonsäure anzusehen ist [1]):



Bei der trockenen Destillation der δ-Kaprolakton-γ-karbonsäure entsteht, wie Fichter gefunden hat, analog der Hauptreaktion bei den Parakonsäuren, γ-δ-Hexensäure [2]):



Das β-Lakton der Dimethyläpfelsäure unterliegt bei der Destillation einer eigentümlichen Umlagerung, indem es sich in das isomere Anhydrid der Dimethyläpfelsäure verwandelt [3]):



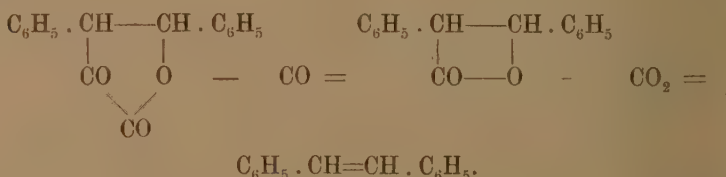
[1]) Fittig u. Erdmann, Liebigs Ann. **227**, 242.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2368 (1896).
[3]) Fichter u. Hirsch, ibid. **33**, 3273 (1900).

Dieses Verhalten beruht auf der speziellen Konstitution des Laktons, welche nicht die sonst leicht stattfindende β-Laktonspaltung in Kohlensäure und eine ungesättigte Verbindung (hier Dimethakrylsäure) zulässt, und andererseits darauf, dass das Lakton einen Vierring, das Anhydrid dagegen einen beständigeren Fünfring enthält. Ob eine entsprechende Umlagerung bei dem Lakton der Trimethyläpfelsäure stattfindet, geht aus einem diesbezüglichen Versuch nicht sicher hervor [1]).

Dieser Reaktion gewissermassen analog ist die Umwandlung des Kantharidins (β-Laktons) in Kantharsäure (γ-Lakton) beim Erhitzen mit Jodwasserstoff [2]) (siehe S. 112).

Aus β-Oxy-γ-laktonen bilden sich beim Erhitzen ungesättigte Laktone. Das β-Oxybutyrolakton gibt bei der Destillation im Vakuum eine Verbindung, welche die Zusammensetzung des einfachsten ungesättigten Laktons, des Butenlaktons, $C_4H_4O_2$, besitzt [3]).

Bei der Destillation unterliegen die α-Oxolaktone analog dem Oxalessigester, einer „Kohlenoxydspaltung", wobei zunächst β-Laktone entstehen, die sich weiter in Kohlensäure und ungesättigte Verbindungen spalten. Das Oxodiphenylbutyrolakton liefert hierbei Stilben [4]):



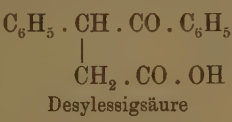
$$C_6H_5 . CH=CH . C_6H_5.$$

IV. Ueber einige Isomerieerscheinungen bei Laktonen.

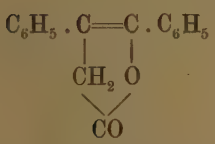
Die bei den Oxysäuren auftretende Stellungs- und Strukturisomerie findet sich natürlich in den aus ihnen resultierenden Laktonen wieder (z. B. γ- und δ-Kaprolakton, Isokaprolakton u. s. w.). Bei den ungesättigten Laktonen kann die doppelte Bindung ausserhalb oder innerhalb des Laktonringes sich befinden, und in letzterem Falle kann sie entweder α-β- oder β-γ-ständig sein. Bei seinen glänzenden Ar-

[1]) Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 534 (1902).
[2]) Siehe H. Meyer, Monatsh. f. Chemie **19**, 707 (1898).
[3]) Fichter u. Sonneborn, ibid. **35**, 942 (1902).
[4]) Erlenmeyer jun. u. Lux, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2223 (1898).

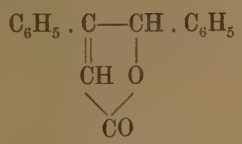
beiten über ungesättigte Verbindungen hat Thiele[1]) isomere Laktone der letztgenannten Art, welche als Krotonlaktone bezeichnet werden, eingehend untersucht. Sie entstehen durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden γ-Ketonsäuren und treten fast alle in den angeführten strukturisomeren Formen auf, von denen die eine, meistens die α-β-ungesättigte (Δ_1), stabil, die andere, die β-γ-ungesättigte (Δ_2), meistens labil ist. Aus der Ketonsäure bildet sich zunächst das labile Lakton, welches sich in das stabile umwandeln lässt, aus dem durch Hydrolyse die Ketonsäure wiederum gewonnen wird, z. B.



Desylessigsäure



labiles Δ_2-Lakton



stabiles Δ_1-Lakton.

Die Δ_2-Laktone lassen sich namentlich durch alkalisch reagierende Amine ausserordentlich leicht in die stabileren Δ_1-Laktone umwandeln. Bei dieser Umlagerung tritt jedoch ein Gleichgewichtszustand ein, so dass die Reaktion innerhalb gewisser Grenzen umkehrbar ist. Es lässt sich dies bei den Angelikalaktonen scharf beweisen und geht auch daraus hervor, dass die Δ_1-Laktone sich bei Gegenwart von Aldehyden in Kondensationsderivate der Δ_2-Laktone überführen lassen. Nur die letztgenannten, welche eine Methylengruppe enthalten, kondensieren sich nämlich mit Aldehyden. Die vorhandenen geringen Mengen Δ_2-Lakton werden durch Kondensation dem Gemisch entzogen, wodurch das Gleichgewicht gestört wird, und so setzt sich die Umlagerung fort, bis alles Lakton kondensiert ist.

Die Untersuchungen Thieles erstrecken sich auf die Diphenylkrotonlaktone[2]) (aus Desylessigsäure), die Benzylphenylkrotonlaktone[3]) (aus Phenacylhydrozimmtsäure und aus Dihydrokornikularsäure), auf die Angelikalaktone[4]) (Methylkrotonlaktone aus Lävulinsäure) und die

[1]) Liebigs Ann. **306**, 145, 176, 194; **319**, 144.

[2]) Ibid. **306**, 194; Thiele u. Straus, ibid. **319**, 155.

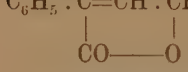
[3]) Ibid. **306**, 145; Thiele u. Mayr, ibid. **306**, 176; Thiele u. Straus, ibid. **319**, 211.

[4]) Thiele, Tischbein u. Lossow, ibid. **319**, 180.

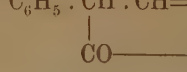
Phenylkrotonlaktone [1]) (aus Benzylpropionsäure). Bei den letztgenannten ist ausnahmsweise das Δ_2-Lakton beständiger. Die Δ_1-Verbindung wird sowohl durch alkalische Amine, als durch Essigsäureanhydrid und durch Destillation, glatt in das Δ_2-Lakton umgewandelt.

Bei der Dihydrokornikularsäure, $C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_2 . C_6H_5$ (CO . OH),

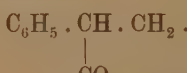
hat Thiele [2]) nur die Bildung des Δ_1-Benzylphenylkrotonlaktons beobachtet. Die isomere Δ_2-Verbindung konnte nicht erhalten werden. Das von Spiegel [3]) beschriebene Dihydrokornikularlakton enthält die doppelte Bindung ausserhalb des Laktonringes:



Δ_1-Benzylphenylkrotonlakton



unbek. Δ_2-Benzylphenylkrotonlakton



Dihydrokornikularlakton.

Die Angelikalaktone wurden schon im Jahre 1885 von Wolff [4]) durch Destillation der Lävulinsäure erhalten. In dem α-Lakton nahm er die β-γ- und in dem β-Lakton die γ-δ-Stellung für die doppelte Bindung an (siehe S. 95). Aus den Untersuchungen Thieles [5]) geht aber mit Sicherheit hervor, dass sie den übrigen Krotonlaktonen vollkommen analog konstituiert sind. Das α-Angelikalakton ist als Δ_2- und das β-Angelikalakton als Δ_1-Verbindung erkannt worden.

Die optischen Isomerieverhältnisse bei den Laktonen entsprechen im grossen und ganzen denen bei den Oxysäuren. Die Polyoxysäuren der Zuckergruppe geben Laktone, die unter sich stereoisomer oder optisch isomer sind, aktiv oder inaktiv, je nachdem sie aus einer aktiven oder inaktiven Säure entstehen. Die aktiven Laktone besitzen überhaupt ein grösseres Drehungsvermögen als die ihnen zu Grunde liegenden Oxysäuren [6]). Die hierher gehörigen racemischen Laktone sind leicht spaltbar.

[1]) Thiele u. Sulzberger, Liebigs Ann. **319**, 196; s. a. Fittig u. Ginsberg, ibid. **299**, 11.

[2]) Ibid. **319**, 211.

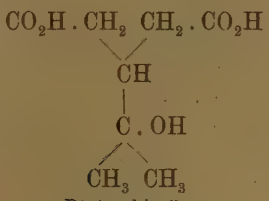
[3]) Ibid. **229**, 1.

[4]) Ibid. **229**, 283.

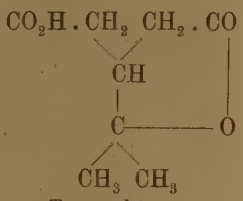
[5]) Ibid. **319**, 180.

[6]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2611 (1890).

Unter ganz speziellen Umständen kann die Laktonbildung eine in der Oxysäure nicht vorhandene Asymmetrie verursachen und somit Aktivität möglich machen. Ein solcher Fall liegt bei der Terpenylsäure vor, deren entsprechende Oxysäure, Diaterpenylsäure, inaktiv sein muss [1]):

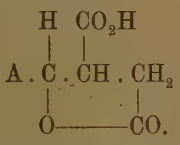


Diaterebinsäure
(Aktivität unmöglich)



Terpenylsäure
(Aktivität möglich).

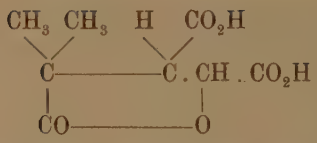
Die alkylsubstituierten Parakonsäuren, welche dem Typus der symmetrisch disubstituierten Bernsteinsäure angehören, enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome:



Dementsprechend sind zwei inaktive (racemische) Formen bei ihnen vorauszusehen. Nur bei einer dieser Säuren sind die beiden Modifikationen bekannt, Fittig und Breslauer [2]) haben nämlich eine mit der früher bekannten Phenylparakonsäure stereoisomere inaktive Säure, die Isophenylparakonsäure, gewonnen. Es ist Kreutz [3]) gelungen, vermittels der Strychninsalze diese Säure in ihre optisch aktive Komponenten zu spalten. Die Erfahrung E. Fischers, dass die Laktone stärker als die entsprechenden Oxysäuren drehen, wird auch hier bestätigt.

Durch die Festlegung des Laktonringes wird die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingte Isomerie zugleich eine Cis-Trans-Isomerie. Baeyer und Villiger [4]) haben einen solchen Fall bei den zwei isomeren Laktonsäuren der Oxydimethyltrikarballylsäure,

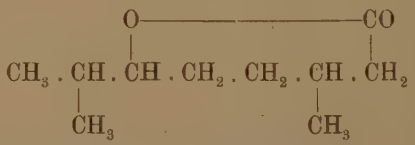
[1]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3211 (1898).
[2]) Ibid. **33**, 1294 (1900).
[3]) Liebigs Ann. **321**, 127.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1958 (1897).



untersucht. Die Isomerie beruht also darauf, dass die beiden freien Karboxyle einmal auf einer Seite des Laktonringes, das andere Mal auf beiden Seiten desselben zu stehen kommen, gerade wie in den geometrisch isomeren Hexahydrophtalsäuren. Die beiden Säuren sind inaktiv, aber jedenfalls in aktive Säuren spaltbar. Wird die Laktonbildung aufgespalten, so entstehen, wie auch aus den obengenannten Parakonsäuren, Oxysäuren, aus denen wieder die ursprünglichen Laktonsäuren zurückgebildet werden.

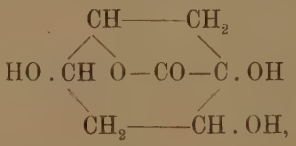
Erhitzt man die Cis-Form längere Zeit auf 150°, so wird sie zu etwa $^{9}/_{10}$ in die Trans-Form übergeführt. Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung der Trans-Form ein kleiner Teil in die Cis-Form verwandelt. Aehnliche Verhältnisse walten zwischen den bei Bromierung von Camphoronsäure und Isocamphoronsäure gewonnenen Laktonsäuren.

Auf einer sterischen Isomerie beruht auch die Verschiedenheit der beiden von Baeyer und Seuffert[1]) erhaltenen ε-Laktone der aus Menthon gewonnenen Dimethyl-ε-oxyoktylsäure:



Sie liefern nämlich bei der Hydrolyse mit Natronlauge verschiedene Oxysäuren, diese gehen aber bei der Oxydation in dieselbe Ketonsäure über. Die Isomerie ist also von der Asymmetrie des ε-ständigen Kohlenstoffatoms bedingt.

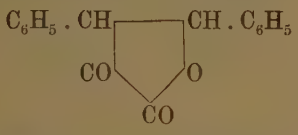
Die zwei als Acetylderivate isolierten Laktone der Chinasäure, die Chiniden[2]),



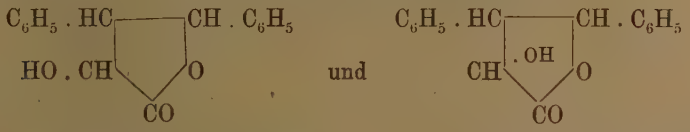
sind wahrscheinlich auch cis-trans-isomer.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3620 (1899).
[2]) Erwig u. Koenigs, ibid. **22**, 1457 (1889).

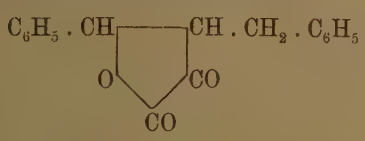
Zu stereochemisch sehr interessanten Resultaten ist Erlenmeyer jun.[1]) bei Untersuchung der Oxolaktone (S. 98) gelangt. Die gesättigten hierhergehörenden Verbindungen enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sollten demnach in zwei inaktiven (racemischen) Formen existieren. Bei ihrer Bildung durch Kondensation entsteht aber stets nur eine Modifikation. Aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd resultiert somit nur ein α-Oxo-β-, γ-Diphenylbutyrolakton:



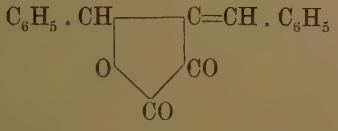
Wird dasselbe mit Natriumamalgam reduziert, so entstehen die zwei vorausgesehenen geometrisch isomeren Hydroxylaktone[2]):



Aus Benzylbrenztraubensäure und Benzaldehyd wurde gleichfalls nur ein α-Oxo-γ-Phenyl-β-Benzylbutyrolakton,

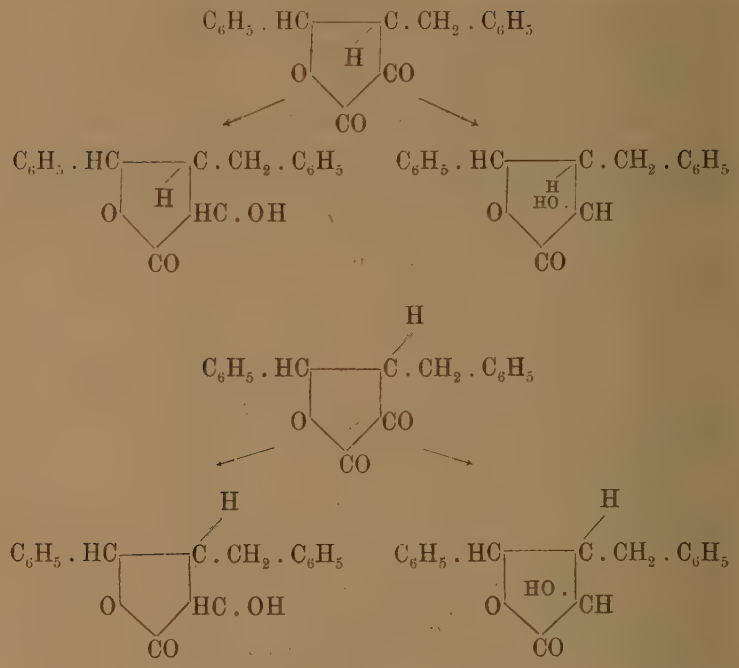


erhalten. Dagegen führte die Reduktion des Benzylidenphenyloxobutyrolaktons,



zu zwei stereoisomeren Oxolaktonen, von denen das eine, welches schwer löslich ist, mit dem oben genannten, direkt synthetisch gewonnenen identisch war. Jedes von diesen gab wieder bei der Reduktion zwei Hydroxylaktone[3]):

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2225 (1898); **35**, 1935 (1902).
[2]) Erlenmeyer jun. u. Lux, ibid. **31**, 2224.
[3]) Erlenmeyer jun., ibid. **35**, 1935.



Aus dem ungesättigten Lakton, welches ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sind also durch systematischen Aufbau Laktone mit zwei und drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen gewonnen worden und zwar in allen theoretisch denkbaren inaktiven Formen, welche zugleich, je zwei untereinander, cis-trans-isomer sind.

V. Ueber die Geschwindigkeit der Laktonbildung bei Oxysäuren.

Dass die γ-Oxysäuren sich mit sehr verschiedener Leichtigkeit laktonisieren, ist schon bei der allgemeinen Besprechung der Laktonbildung hervorgehoben worden. Unter geeigneten Umständen lässt sich der Vorgang zeitlich verfolgen. Die rückständige Oxysäure lässt sich bei Gegenwart von Lakton durch sehr verdünnte Natronlauge oder besser Baryumhydratlösung ($^1/_{100}$ normal) in der Kälte meistens scharf titrieren, wodurch eine leichte und direkte Bestimmung des quantitativen Verlaufs der Umwandlung ermöglicht wird.

Obgleich die Laktonbildung, als eine einfache Wasserabspaltung betrachtet, eine unimolekulare Reaktion ist, verläuft sie, wie Ost-

wald[1]) zuerst erwiesen hat, wie eine solche zweiter Ordnung, welcher Umstand von einer Katalyse der H-Ionen der Oxysäure selbst, einer Autokatalyse, bedingt ist. Da indessen bei fortschreitender Laktonbildung, der Verdünnungsgrad der Säurelösung und zugleich der Dissociationsgrad der Säure zunimmt, wird die Geschwindigkeit der Reaktion stetig acceleriert[2]). Andererseits ist aber die Laktonbildung umkehrbar, und dieser Umstand wirkt wieder in entgegengesetzter Richtung, bewirkt also eine Verzögerung der Reaktion bei zunehmender Laktonmenge, die indessen von grösserer Bedeutung ist nur bei den Oxysäuren, welche, wie γ-Oxybuttersäure, aus den Laktonen verhältnismässig leicht wieder gebildet werden, und bei denen die Umwandlungsgrenze deswegen eine niedrige ist.

Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmungen bei laktongebenden Oxysäuren sind namentlich von Hjelt ausgeführt worden. Weil die freien Säuren als solche meistens nicht zugänglich sind, wurden verdünnte Lösungen von den aus den Laktonen, bezw. Laktonsäuren, bereiteten Natriumsalzen der Oxysäuren angewandt und diese mit einer äquivalenten Menge Salzsäure freigemacht, wobei beachtet wurde, dass auch nicht die geringste Spur von freier Mineralsäure in der Lösung vorhanden sein konnte. Die zu einem bestimmten Volumen gebrachte Lösung wurde dann bei der Versuchstemperatur gehalten und von Zeit zu Zeit titriert.

In dieser Weise wurden zunächst die γ-Oxysäuren der Milchsäurereihe[3]), weiter die α-alkylsubstituierten γ-Oxyvaleriansäuren[4]), die Itamalsäure und alkylsubstituierten Itamalsäuren[5]), die o-Benzylalkoholkarbonsäure[6]), einige Oxysäuren der Zuckergruppe[7]), sowie einige Kumarinsäuren[8]) untersucht. Die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten sind, infolge oben angeführter Umstände, nicht ganz konstant, die Versuche geben aber doch ein klares Bild über die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Oxysäuren. Berechnet man aus den Bestimmungen die Zeit, welche nötig ist, um z. B. 50 % der Oxysäuren in $^1/_{20}$ normaler Lösung bei 100 ° in Laktone

---

[1]) Ber. Verh. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Cl. 1890, S. 189.
[2]) Collan, Zeitschr. phys. chem. **10**, 136; Henry, ibid. **10**, 320.
[3]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1236 (1891).
[4]) Ibid. **29**, 1885 (1896).
[5]) Ibid. **25**, 3173 (1892).
[6]) Ibid. **24**, 1236 (1891); Chem. Zeitung 1894.
[7]) Ibid. **29**, 1861 (1896).
[8]) Ibid. **27**, 3332 (1894).

zu überführen, so erhält man für die Oxysäuren der Milchsäurereihe folgende Zahlen:

Oxybuttersäure . .	906	Minuten
Oxyvaleriansäure . .	126	„
n-Oxykapronsäure .	70	„
Oxyisokapronsäure .	56	„

Bei der o-Benzylalkoholkarbonsäure (Phtalidbildung) ist die Zeit nur 15 Minuten.

Aus der angeführten Reihe ist ersichtlich, dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste, welche am γ-Kohlenstoffatom gebunden sind, die intramolekulare Wasserabspaltung bei den Oxysäuren begünstigt. Noch deutlicher tritt dies bei den Versuchen mit den Itamalsäuren hervor. Auch hier findet die Reaktion bei der nicht alkylierten Itamalsäure verhältnismässig langsam statt. Der Eintritt von Alkylen in γ-Stellung beschleunigt den Prozess, die verschiedenen Alkyle wirken aber sehr verschieden. Die Grösse des Alkyls ist hierbei nicht allein bestimmend, etwa in der Weise, dass überhaupt bei zunehmender Molekulargrösse der Säure die Laktonbildungsgeschwindigkeit zunähme. Berechnet man wieder die Zeiten, welche erforderlich sind, um 50 % der Säuren in Laktonsäuren (Parakonsäuren) zu überführen (bei 55 °), so erhält man folgende Reihe:

Itamalsäure	ca. 1,900	Minuten
Phenylitamalsäure . .	„ 475	„
Methylitamalsäure . .	„ 222	„
Isobutylitamalsäure .	„ 110	„
Aethylitamalsäure . .	„ 100	„
Hexylitamalsäure . .	„ 82	„
Dimethylitamalsäure .	„ 49	„
Isopropylitamalsäure .	„ 22	„

Von den substituierenden Radikalen übt somit Phenyl den kleinsten Einfluss aus, es erhöht die Geschwindigkeit 4mal, Methyl erhöht 8-, Isobutyl ca. 16mal. Bemerkenswert ist die grosse Verschiedenheit zwischen der isomeren Aethyl- und Dimethylitamalsäure, indem bei letzterer die Wasserabspaltung doppelt so schnell stattfindet, als bei ersterer. Eine ähnliche Beziehung waltet zwischen n-Oxykapronsäure (Aethyloxybuttersäure) und Oxyisokapronsäure (Dimethyloxybuttersäure) (siehe oben). Isopropyl übt den grössten Einfluss aus, welches auch bei anderen intramolekularen Reaktionen beobachtet

worden ist [1]). Dass dieser verschiedene Einfluss der Radikale zum Teil von einer chemischen Wirkung bedingt sein kann, indem sie in verschiedener Weise die Affinität der aufeinander einwirkenden Gruppen beeinflussen, wie z. B. Phenyl und Alkyl, ist offenbar. In erster Linie ist aber dieser Einfluss ein sterischer, indem die substituierenden Gruppen das Eintreten einer für die Wasserabspaltung günstigen Konfiguration befördern. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffreste wirken aber, je nach Grösse, Bau und Anzahl, räumlich verschieden, welches ja auch bei anderen Reaktionen, namentlich von Bischoff nachgewiesen worden ist.

Aus den angeführten Untersuchungen ergibt sich auch, dass die Wasserabspaltung bei den zweibasischen Oxysäuren schneller von statten geht, als bei den einbasischen, welches Verhalten wohl als eine Wirkung der Wasserstoffionen angesehen werden kann.

Die verhältnismässig langsame Laktonbildung aus Phenylitamalsäure ist auch bei einer optisch aktiven Modifikation derselben von Kreutz [2]) nachgewiesen, indem er die Aenderung der Drehungswinkel in einer Lösung dieser Säure von Zeit zu Zeit bestimmte. Die betreffende Parakonsäure dreht nämlich stärker als die Oxysäure, weshalb die Laktonbildung hier optisch verfolgt werden kann.

Die Untersuchung der α-alkylsubstituierten γ-Oxyvaleriansäuren, $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH . A$ (mit CO_2H darunter), hat ergeben, dass auch hier die Alkyle beschleunigend auf die Laktonbildung einwirken, doch ist zu merken, dass der Einfluss hier nicht so bedeutend ist, wie bei den Säuren, welche Alkyl in γ-Stellung enthalten, auch ist die Wirkung der verschiedenen Alkyle ungefähr gleich. Ordnet man die untersuchten Säuren nach steigender Grösse der Reaktionskoeffizienten, so erhält man folgende Reihe [3]):

γ-Oxyvaleriansäure	0,0027
Isopropyl-γ-Oxyvaleriansäure . .	0,0085
Propyl „ . .	0,0100
Aethyl „ . .	0,0104

Die überaus starke Wirkung des Isopropyls in der γ-Stellung tritt hier gar nicht hervor, eine Thatsache, die vom stereochemischen Standpunkt aus leicht verständlich ist.

[1]) Siehe u. a. Hantzsch u. Miolati, Zeitschr. phys. Chem. **11**, 737.
[2]) Liebigs Ann. **321**, 134.
[3]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1855 (1896).

Die Bildung der Kumarine aus den Kumarinsäuren verläuft ausserordentlich schnell, viel schneller als bei allen anderen untersuchten Säuren, und dies, obgleich in den letztgenannten die Hydroxylgruppe δ-ständig ist. Die Ursache hierzu liegt, wie schon hervorgehoben wurde, offenbar darin, dass die Cis-Lage, also die für die innere Wasserabspaltung begünstigte Stellung, hier durch die doppelte Bindung fixiert ist. Die Laktonbildungsgeschwindigkeit musste deswegen bei möglichst niedriger Temperatur gemessen werden. Von den untersuchten Säuren wurden bei $+3^0$ 50 % umgewandelt in folgenden Zeiten[1]):

Kumarinsäure	60 Minuten
Isopropylkumarinsäure . .	19 „
Methylkumarinsäure . . .	7 „

Die Alkyle sind α-ständig. Der Einfluss der Alkyle ist hier wie bei den α-alkylsubstituierten Oxyvaleriansäuren nicht auffallend stark.

E. Fischer[2]) hat auf die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Oxysäuren der Zuckergruppe sich laktonisieren, aufmerksam gemacht. Einige derselben wurden in dieser Hinsicht von Hjelt[3]) genauer untersucht. Die Versuche ergaben, dass der Unterschied in dem zeitlichen Verlauf der Reaktion bei l-Mannonsäure, l-Gulonsäure und α-Glukoheptonsäure nicht erheblich ist. Dagegen zeigte die l-Glukonsäure unter den Versuchsbedingungen (52^0 Temperatur) nur geringe Neigung zur Laktonbildung und auch bei der Arabonsäure verläuft diese sehr träge. Bei den zweibasischen Säuren ist der Unterschied auffallend gross. Die Schleimsäure laktonisiert sich bedeutend leichter als die Zuckersäure. Bestimmte Schlussfolgerungen in Bezug auf den Einfluss der Konfiguration auf die fragliche Reaktion erlauben die Versuche nicht.

---

[1]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3332 (1894).
[2]) Ibid. **26**, 3226 (1893).
[3]) Ibid. **29**, 1861 (1896).

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Von

Prof. Dr. R. Abegg, Breslau.

Inhalt: Grundanschauungen der Theorie S. 147. — Die Beweglichkeit der Ionen S. 165. — Gleichgewichte zwischen Ionen S. 170. — Dissociationskonstante S. 177. — Gleichgewichte zwischen mehreren Elektrolyten S. 187. — Hydrolyse S. 197. — Avidität S. 210. — Indikatoren S. 212. — Heterogene elektrolytische Gleichgewichte S. 217. — Anomalie der starken Elektrolyte S. 227 — Druck- und Temperatureinfluss auf die Dissociation S. 236. — Nichtwässrige Lösungen S. 244. — Chemische Natur und Ionenbildungstendenz der Elemente S. 252.

Die Grundanschauungen der Theorie [1]).

Als im Jahre 1887 der schwedische Physiker Svante Arrhenius seine Theorie der elektrolytischen Dissociation aufstellte, war in den Kreisen der Chemiker die physikalische Chemie eben im Begriff, aus einer Art interessanter Nebenbeschäftigung mehr in den Mittelpunkt des Interesses zu treten. Seit längerer Zeit nämlich waren zwar interessante physikalische Eigenschaften studiert worden, ohne dass jedoch die reine Chemie durch die erkannten Gesetzmässigkeiten, die wir heutzutage unter dem Ostwaldschen Begriff der additiven Eigenschaften zusammenfassen, erhebliche Förderung für die im Vordergrunde des Interesses stehenden Konstitutionsprobleme der Organiker erfahren hätte. Erst das wichtige Hilfsmittel der Molekulargewichtsbestimmungen aus Gefrierpunkten und Siedepunkten von Lösungen, das der jüngst verstorbene Franzose Raoult 1883 entdeckt hatte, lenkte die Augen der Chemiker wieder auf das Gebiet der physikalischen Chemie, denn die Bestimmungen der Molekulargewichte gelöster Stoffe stellten ein ausserordentlich wertvolles Hilfsmittel für alle Art chemischer Forschungen dar; und so durfte auch die bahnbrechende Theorie der Lösungen van't Hoffs [2]), die zugleich die theoretische Erklärung der von Raoult gefundenen Gesetze gab, bei ihrer Veröffentlichung im Jahre 1885 in den Handlingar der schwedischen Akademie auf eine grössere Aufmerksamkeit rechnen, als sie unter anderen Umständen in der chemischen Welt wohl gefunden haben würde. Handelte es sich doch um

[1]) Es bedeutet $\cdot$ = positive Ionenladung pro Aequivalent, $'$ = negative Ionenladung pro Aequivalent. Eingeklammerte Formeln, z. B. $(H^{\cdot})$, bedeuten Konzentration der eingeklammerten Molekelart, hier z. B. der Wasserstoffionen.

[2]) Siehe diese Sammlung Bd. V.

nichts Geringeres, als die Beurteilung der Sicherheit derjenigen Schlüsse, die man auf die Raoultschen Molekulargewichtsbestimmungen basierte. Ein ferneres Moment, die allgemeine Aufmerksamkeit auf die physikalische Chemie zu richten, war die Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie, die Ostwald zugleich mit dem Beginn seiner Leipziger Lehrthätigkeit ins Leben rief, und last not least seine kurz vorher vollendete Zusammenfassung und Gestaltung des physikalisch-chemischen Wissens in dem berühmten Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

Angeregt einerseits durch umfangreiche eigene Studien auf dem Gebiete der Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen, andererseits durch die eben genannte Theorie van't Hoffs über den Zustand der in Wasser gelösten Stoffe [1]), wurde Arrhenius dazu geführt, die sogenannten Elektrolyte, d. h. die (besonders dem Gebiete der anorganischen Chemie zugehörigen) Säuren, Basen und Salze als zu einem ganz bestimmten und meist grossen Betrage in ihre Bestandteile, die Ionen, zerfallen zu betrachten, welche mit elektrischen Ladungen versehen die elektrolytische Stromleitung besorgen, indem sie sich durch die Lösung hin zu den Elektroden bewegen.

Die Anschauung solcher frei existierender Bruchstücke chemischer Molekeln war in den Kreisen der Physiker nichts Neues, da bereits Davy 1808 und Faraday 1833 bei ihren berühmten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener und gelöster Salze und Hittorf bei dem Studium der durch die elektrolytische Leitung bedingten Konzentrationsänderungen solch einen molekularen Zerfall, wenn auch nicht in bestimmtem Masse, angenommen und wahrscheinlich gemacht hatten.

In entscheidender Weise vertieft wurden diese Anschauungen durch den experimentellen Nachweis von Buff 1855 wie durch die theoretischen Belege von Clausius 1857 und Helmholtz 1880 dafür, dass die bei der Elektrolyse sich in entgegengesetzter Richtung bewegenden Bruchstücke der chemischen Molekeln ohne irgend welchen Aufwand an Energie gegeneinander fortbewegt werden können, so dass die chemischerseits selbstverständlich scheinende Annahme einer Affinität zwischen diesen Teilmolekeln hinfällig wurde, also kein physikalischer Grund entgegenstand, die Ionen als voneinander unabhängig, die Molekel also in solche Ionen gespalten anzusehen. Es soll hier nicht weiter auf die sehr interessante Geschichte des Gegenstandes eingegangen werden, die sich übrigens in einer lesenswerten Abhand-

[1]) Siehe diese Sammlung Bd. V.

lung von Roloff [1]) ausführlicher dargestellt findet, sondern wir wollen uns wesentlich mit der Darlegung des Inhalts der Theorie und ihrer Erfolge auf chemischem Gebiete beschäftigen.

Wie schon der Name „elektrolytische Dissociation" andeutet, umfasst die Arrheniussche Theorie alle diejenigen Stoffe, welche man als Elektrolyte bezeichnet, d. h. solche, die den galvanischen Strom in der Weise leiten, dass gleichzeitig eine Fortbewegung materieller Massen in der Richtung des positiven wie des negativen Stromes erfolgt. Wie lange bekannt, besitzen diese eigentümliche Art des elektrischen Leitvermögens die Salze, Säuren und Basen und somit fast alle Stoffe, die der anorganischen Chemie zugehören; und wie Hittorf gezeigt hat, kann man direkt den Satz aussprechen, dass die elektrolytische Leitfähigkeit das wesentliche Charakteristikum dessen ist, was man im weiteren Sinne als „Salz" bezeichnet, wobei die Säuren als Wasserstoff- und die Basen als Hydroxyd-Salze betrachtet werden. Hiermit war zum ersten Male eine klare Definition des Begriffes „Salz" ausgesprochen, für den man vorher ein zwar durch lange Erfahrung geübtes, aber nichtsdestoweniger unexaktes Gefühl besass. Die Art der Ionen ist in vielen Fällen bereits durch die Produkte gegeben, die sich bei der Elektrolyse an den Elektroden abscheiden, so z. B. sind danach die Ionen des Salzes $CuCl_2$ einerseits der an der Kathode abgeschiedene positive Bestandteil Cu, andererseits das negative Cl, und Hittorf hat in seinen klassischen Untersuchungen gezeigt, wie man nach den bei der Elektrolyse eintretenden Konzentrationsverschiebungen im allgemeinen die Art der Ionen, d. h. der in entgegengesetzter Richtung wandernden Bestandteile feststellen kann. Dass ein Salz wie K_2SO_4 nicht in K_2O und SO_3, sondern in K_2 und SO_4 zerfällt, lehrt bereits der Vergleich mit KCl, in dem Cl das negative, also K das positive Ion ist; und da sich in Bezug auf den positiven Bestandteil beide Salze genau gleich verhalten, d. h. dasselbe Ion K besitzen, so kann auch der negative Bestandteil des K_2SO_4 lediglich SO_4, d. h. der nach Abzug von K verbleibende Rest sein.

Auf Grund dieser Anschauung kommt man nun auch zu den lange vergeblich gesuchten exakten Definitionen für Säuren und Basen, von denen man wohl wusste, dass H resp. OH ihre charakteristischen Bestandteile seien, ohne doch definieren zu können, in welchen Fällen diese Bestandteile saure resp. basische Eigenschaften nach sich ziehen; denn es gibt ja unzählige Verbindungen, welche H oder OH

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, Heft 22—24 (1902).

enthalten, ohne deshalb Säuren oder Basen zu sein. Die Dissociationstheorie definiert uns diese Stoffe jedoch als solche, die H oder OH infolge elektrolytischer Dissociation in Gestalt von Ionen enthalten, und zeigt uns damit zugleich einen sehr klaren Weg, uns über den Grad der sauren resp. basischen Eigenschaften einer Verbindung zu informieren, nämlich durch Ermittelung der Konzentration dieser charakteristischen H·- oder OH′-Ionen, wie dies weiter unten besprochen werden soll.

Hier sei nur eine Anzahl der diesen beiden wichtigsten Ionenarten eigentümlichen Wirkungen aufgezählt:

Die H·-Ionen

1. ändern die Farbe von „Indikatoren", färben z. B. blaues Lackmus rot, Methylorange rot, entfärben rote Phenolphtaleinlösung und gelbe Nitrophenollösung etc.,
2. beschleunigen katalytisch die Zersetzung von Estern durch Wasser in Alkohol und Säure, die Inversion von Rohrzucker, sowie die Hydrolyse von Maltose,
3. wirken lösend auf viele Metalle, Marmor etc.
4. bedingen den „sauren" Geschmack;
5. vernichten alle charakteristischen Eigenschaften der OH′-Ionen.

Die OH′-Ionen

1. ändern die Farbe von Indikatoren im umgekehrten Sinne, wie die H·-Ionen,
2. wirken verseifend auf Ester,
3. beschleunigen katalytisch die Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol, sowie die umgekehrte Reaktion, die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin, das Verschwinden der Multirotation,
4. vernichten alle charakteristischen Eigenschaften der H·-Ionen.

Die übrigen Ionenarten haben zwar ebenfalls jede ihre spezifischen Reaktionen, doch ist unverkennbar, dass aus noch unbekannten Gründen insbesondere die katalytischen Wirkungen als Besonderheiten der H·- und OH′-Ionen anzusehen sind, wenn auch sicher andere Stoffe mitunter katalytisch wirken können.

Nach der Arrheniusschen Theorie müssen nun die Salze zu einem bestimmten Betrage in ihre Ionen zerfallen sein und der entscheidendste Beweis dafür war seine Entdeckung, dass alle diese Salze gleichzeitig solche Stoffe waren, die nach den Raoultschen Untersuchungen in ihren wässerigen Lösungen Gefrierpunktserniedrigungen

gaben, welche nicht dem chemischerseits angenommenen Molekulargewicht entsprachen. Während nämlich alle in Wasser gelösten Stoffe für jedes Mol pro Liter z. B. den Gefrierpunkt des Wassers um 1,85° erniedrigen, war von Raoult eine grössere Reihe von Stoffen gerade in wässerigen Lösungen gefunden worden, die grössere Erniedrigungen gaben, also nach der eben erwähnten Regel im Liter mehr als ein Mol enthalten sollten, trotzdem nur 1 g-Molekulargewicht des Stoffes in der Lösung enthalten war. Ebenso zeigten die Siedepunkte derselben Stoffe zu grosse Erhöhungen, die zu demselben Schlusse drängten. Man stand also vor der Alternative, entweder der chemischen Voraussetzung zuliebe die Allgemeingültigkeit des Raoultschen Gesetzes zu bezweifeln oder unter Zugrundelegung seiner Giltigkeit zuzugeben, dass aus jeder Molekel dieser abweichenden Stoffe mehrere selbständige Teile entstehen. Indem die Dissociationstheorie dies letztere annahm, vollzog sie genau denselben Gedankengang, der zur Erklärung der abnormen Dampfdichten, z. B. des Salmiaks, des Phosphorpentachlorids und anderer Stoffe von Cannizzaro, Kopp und Kekulé mit so grossem Erfolge eingeschlagen war, denn die Gefrierpunkts- und Siedepunktsveränderungen stellen nach der van't Hoffschen Theorie der Lösungen die Massstäbe für den osmotischen Druck der gelösten Stoffe dar, und dieser osmotische Druck steht mit dem Gasdruck in vollkommener Analogie. Man pflegt die Raoultschen Methoden als solche zur Bestimmung des Molekulargewichtes zu bezeichnen, es erscheint jedoch klarer, wenn man sie Molekelzähl- oder Normalitätsbestimmungsmethoden nennt, denn die Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen geben unmittelbar nur an, wie viel Mol, gleichgültig welcher Art, in einem bestimmten Volumen des Lösungsmittels enthalten sind, und erst durch Berücksichtigung dessen, wie viel die Lösung gewichtsmässig enthält, gelangt man zu dem scheinbaren Molekulargewicht, welches nur dann ein wirkliches Molekulargewicht darstellt, wenn man von Zusammenlagerungen oder Spaltungen der einzelnen Molekeln absehen kann. Da dies in so vielen Fällen nicht gestattet ist, so ist es rationeller, von der theoretisch einwandfreien molekularen Konzentration zu sprechen, die durch den osmotischen Druck oder die Raoultschen Methoden angegeben wird. Zunächst war also die qualitative Uebereinstimmung der Stoffe, welche elektrolytisch leiten, mit denen, welche nach den Normalitätsbestimmungsmethoden einen molekularen Zerfall erleiden, eine hochwichtige Feststellung, welche im Sinne von Arrhenius sprach, denn es lag nichts näher, als diesen molekularen Zerfall mit der Produktion von elektro-

lytisch leitenden Ionen zu identifizieren, und es handelte sich nun weiter darum, einen quantitativen Prüfungsmassstab zu finden. Dieser wurde durch die Ueberlegung von Arrhenius gewonnen, dass die Güte der Leitfähigkeit ein Mass des Ionenzerfalls darstellen müsse, indem die elektrische Leitung ja lediglich durch die Ionen erfolgt, also um so besser erfolgen muss, je mehr Ionen vorhanden oder je weiter die elektrisch inaktive Molekel in elektrizitätstransportierende Teile zerfällt. Andererseits gewähren die Molekelzählmethoden unmittelbar einen Massstab für den Grad des Ionenzerfalls, wenn man die Ionen ebenso als selbständige Individuen betrachtet, wie die undissociierten Molekeln, so dass sich die gesamte molekulare Konzentration einer solchen Salzlösung darstellt als diejenige ihrer undissocierten Molekeln, vermehrt um diejenige ihrer Ionen. Van't Hoff hatte in seiner Theorie der Lösungen einen Faktor i eingeführt, der angibt, das Wievielfache der nach der chemischen Formel zu erwartenden Molekularkonzentration die osmotischen Methoden ergeben.

Bezeichnet man den Bruchteil des Mol[1]) eines Salzes, der in Ionen zerfallen ist, mit α, also den unzerfallenen Betrag mit $(1 - \alpha)$, so lässt sich der Faktor i berechnen, wenn man die Anzahl n der Ionen kennt, in die eine Molekel sich spalten kann. Es bleiben dann nämlich von 1 Mol der Teil $(1 - \alpha)$ undissociiert und aus dem Rest entstehen $(n \cdot \alpha)$ Ionenmolekeln, insgesamt also, undissocierte und Ionenmolekeln zusammen, $(1 - \alpha + n\alpha)$ Individuen, so dass $i = 1 - \alpha + n\alpha = 1 + (n - 1)\alpha$ wird.

Eine erste Prüfung der Theorie ergibt sich nun daraus, dass die Grösse α oder der Dissociationsgrad sich aus der Messung der Leitfähigkeiten ableiten lässt. Unter der Annahme nämlich, die wir später für die Neutralsalze als gültig finden werden, dass bei sehr grossen Verdünnungen der Zerfall des Salzes in Ionen praktisch vollständig wird, ergibt der Vergleich der Leitfähigkeiten, die ein Mol des Salzes verursacht, wenn es in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst wird, mit der Leitfähigkeit, die es bei sehr grosser Verdünnung gewinnt, den Grad der Ionenspaltung. Während auf die genauere Feststellung des Dissociationsgrades verschiedener Stoffe später eingegangen werden soll, sei hier nur vorweggenommen, dass bei einer Prüfung der soeben abgeleiteten Beziehungen zwischen i und α, die Arrhenius im Jahre 1888[2]) in grossem Massstabe durchführte, sich eine vorzügliche Bestätigung der Theorie ergeben hat.

[1]) Mol = Gramm-Molekulargewicht.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **2**, 491.

Eine sehr wichtige Frage, um deren Lösung die Chemiker seit langer Zeit sich vergeblich bemüht hatten, war die, was aus einem Salzgemisch entsteht; wie weit z. B. und ob überhaupt beim Zusammenbringen in Lösung von einem Mol K_2SO_4 und einem Mol Na_2CO_3 ein Umsatz zu K_2CO_3 und Na_2SO_4 stattfindet. Es ist auffälligerweise durchaus nicht allgemein bekannt, dass die Lösung der genannten beiden Salze identisch ist mit derjenigen, die man erhält, wenn man je ein Mol K_2CO_3 und Na_2SO_4 vermischt, und es ist dem Verfasser mehrfach begegnet, dass Chemiker noch heute ernsthaft darüber diskutieren, wie die Metall- und Säurebestandteile in einem solchen Gemisch gegenseitig verbunden sind.

Die Dissociationstheorie gibt jedoch darüber einen ganz bündigen Aufschluss, der sich sehr leicht an der Erfahrung prüfen lässt. Da nämlich nach dieser sowohl K_2SO_4 und Na_2CO_3, wie K_2CO_3 und Na_2SO_4 sehr weitgehend in die Ionen K, Na, SO_4 und CO_3 gespalten sind, so muss es offenbar gleichgültig sein, aus welchen festen Stoffen diese Ionen stammen, da sie ja doch in der Lösung von dem ursprünglich mit ihnen verbundenen Bestandteil unabhängig geworden sind. Diese Betrachtung ist z. B. von praktischer Bedeutung bei der Herstellung künstlicher Mineralwassersalze, die Lösungen liefern sollen, welche mit der natürlichen Quelle identisch sind [1]). Wenn es sich etwa um den Fall handelt, dass die Analyse eines Brunnenwassers auf 1 Aequivalent Sulfat 2 Aequivalente Chlor, $^1/_2$ Aequivalent Kalium und $2\,^1/_2$ Aequivalente Natrium enthält, so ist es absolut gleichgültig und führt zu genau derselben Lösung, wenn wir etwa $^1/_2$ Aequivalent K_2SO_4, $^1/_2$ Aequivalent Na_2SO_4 und 2 Aequivalente NaCl mengen oder etwa 1 Aequivalent Na_2SO_4, $1\,^1/_2$ Aequivalente NaCl und $^1/_2$ Aequivalent KCl oder allgemein irgend welche Mengen der vier aus den vier Bestandteilen zusammensetzbaren Salze, wenn sie nur die Bedingung erfüllen, dass ihr Gesamtgehalt an K, Na, SO_4 und Cl dem Analysenbefund genügt. Der Ausdruck für diese Erfahrung ist der, dass die Salze solche Stoffe sind, die einer sogenannten Wechselzersetzung in hohem Masse, und was wichtig ist, mit unmessbar grosser Geschwindigkeit unterliegen. Eine ausserordentlich wichtige Thatsache der Chemie, die mit dieser Erfahrung in engstem Zusammenhange steht, ist die auffallende Erscheinung, dass in so gut wie sämtlichen Salzen die Basen- und Säurenbestandteile genau die gleichen Reaktionen zeigen, ganz gleichgültig, in welcher Kombination diese Bestandteile sich gerade befinden. So

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 185 (1903).

ist z. B. allgemein bekannt, dass sämtliche löslichen Baryumsalze mit sämtlichen löslichen Sulfaten ein und dieselbe Reaktion, nämlich die Erzeugung von Baryumsulfat ergeben. Ebenso wird das Kupfer aus allen seinen Salzlösungen, ganz gleichgültig, mit welchen Säurebestandteilen kombiniert, durch Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid gefällt, Chlor liefert dieselbe Fällung mit Silbernitrat, gleichgültig, ob es in KCl, NaCl, $CuCl_2$ u. s. w. enthalten ist etc. etc. Wenn man dagegen bedenkt, wie z. B. in organischen Verbindungen die Reaktionen ein und desselben Radikals je nach der Natur der mit ihm kombinierten übrigen Elemente mitunter ungeheuer variiert, so kann man nicht umhin, zu konstatieren, dass im Falle der Salze die Art der Verbindung ganz einflusslos ist, ein Schluss, der ausserordentlich unwahrscheinlich ist, da es geradezu dem Wesen der chemischen Verbindung widerspricht, wenn verschiedene Verbindungen gegen ein und denselben Stoff genau gleich reagieren. Auch hier wieder bietet die Anschauung der Dissociationstheorie die Lösung des Dilemmas, indem sie lehrt, dass in den verschiedenen Salzen ein und desselben Radikals infolge der elektrolytischen Dissociation dies Radikal als freies und überall gleiches Ion auftritt und demzufolge auch gleich reagiert. Die gesamte analytische Chemie ist auf diese Thatsache aufgebaut und ihre Eigenart, d. h. die verhältnismässig bequeme und einfache Systematik der anorganischen Analyse ist lediglich bedingt dadurch, dass ein und derselbe Stoff trotz seiner mannigfachen Verbindungsformen im Grunde in allen diesen Formen identisch ist, während eine organische Analysensystematik wegen der unendlichen Mannigfaltigkeit der Reaktionen geradezu zu den Unmöglichkeiten gezählt werden muss.

Eine weitere Eigentümlichkeit der Salzlösung ist die Additivität ihrer physikalischen Eigenschaften, wie der Farbe, der Dichtigkeit, des Brechungsvermögens, der Leitfähigkeit u. s. w. Darunter versteht man, dass diese Eigenschaften sich aus zwei Beträgen zusammensetzen lassen, von denen der eine nur dem basischen, der andere nur dem Säurebestandteil zuerteilt werden kann, so dass, wenn man diese Einzelbeträge für eine gewisse Anzahl der Radikale kennt, man durch einfache Summation der entsprechenden Beträge die Eigenschaft jeder ihrer Kombinationen berechnen kann. Als Typus der additiven Eigenschaften der Elektrolyte kann die eben besprochene Additivität der chemischen Reaktionen gelten.

So hat Ostwald[1]) konstatiert, dass die charakteristischen Ab-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 9, 579 (1892).

sorptionsspektra äquivalenter Lösungen, z. B. der Permanganate, völlig gleich sind, unabhängig davon, mit welchem (farblosen) Kation das MnO_4' verbunden war. Es bringt also jedes Ion in die Lösung seine eigentümliche Farbe mit; deshalb sind alle verdünnten Lösungen, welche Kupferionen enthalten, blau, alle Ferrosalzlösungen grünlich, alle Rosanilinsalze rot etc., und man kann ferner folgern, dass alle Ionen, die in irgend einer farblosen Lösung vorhanden sind, auch keine eigene Farbe besitzen; dazu gehören also H', K', Na', Li', Ba'', Sr'', Ca'', Mg'', Be'', OH', F', Cl', Br', J', SO_4'', NO_3', ClO_3'. Die Farbe kann auch häufig interessante Aufschlüsse über die Konstitution der anorganischen Salze liefern: so sehen wir, dass weder Ferrocyankalium, noch Kaliumferrooxalat die grüne Farbe des Fe''-Ions besitzen, sondern gelb resp. rot aussehen, sie können daher das Fe nur in anderer Form enthalten, und zwar als komplexe Ionen $Fe(CN)_6''''$ resp. $Fe(C_2O_4)_2''$ wie Hittorf bereits nachgewiesen hat. Ebenso verrät die Farbänderung der Cu''-Ionen durch Ammoniak, oder ihre Entfärbung durch Cyankalium, dass sich komplexe Ionen bilden, in denen das Kupfer nicht mehr als Cu'' vorhanden ist. Alle solche Schlüsse haben sich an der Erfahrung glänzend bestätigt.

Auch die Eigenschaft der Fluorescenz ist, wie Buckingham[1]) fand, öfters lediglich eine Eigenschaft eines Ions, wie bei Eosin, β-Naphtylamindisulfosäure (1 : 2 : 5), Chinin, und fehlt der undissociierten Substanz. Die Ionen besitzen also auch in dieser Hinsicht ihre ganz unabhängigen Eigenschaften.

Valson fand ferner, dass äquivalente Lösungen von KCl und NaCl eine Differenz der spezifischen Gewichte zeigen, die man beim Austausch von Cl gegen irgend einen anderen Säurerest immer wieder findet, also unabhängig von der Natur der Säure, und ebenso ergaben je ein Säurepaar die gleiche Differenz, die vom Basenbestandteil nicht abhängt; also überall Zeichen dafür, dass die Bestandteile der Elektrolyte sich gegenseitig nicht beeinflussen.

Alle diese Erscheinungen sind als notwendige Konsequenz der Ionendissociation zu betrachten, denn die Eigenschaften der Ionen müssen so lange unveränderlich sein, wie die Ionen die gleichen bleiben. Wenn die Kombination der Ionen also nichts an ihrer Natur ändert, d. h. sie unabhängig und frei belässt, so folgt auch die Additivität der Eigenschaften als Notwendigkeit.

Gegen die Auffassung, dass die Bestandteile der „Salze“ im weiteren Sinne eine voneinander chemisch unabhängige Existenz

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 129 (1894).

führen, sind eine grosse Anzahl von Einwänden erhoben worden. Vor allem war man immer der Ansicht gewesen, dass die vornehmsten Salzbildner, wie einerseits die Alkalien, andrerseits die Halogene miteinander durch ausserordentliche Affinitätskräfte verbunden seien, da sie miteinander unter den Symptomen heftiger Affinitätsäusserungen, nämlich starker Wärmeentwickelung und selbst Feuererscheinung reagieren. Und nun sollten diese Bestandteile lediglich dadurch, dass sie in Wasser gelöst werden, wieder auseinander treten? Man übersah dabei völlig, dass die Dissociationstheorie nicht einen Zerfall der Elektrolyte in die Atome oder Molekeln annimmt, aus denen sie entstanden sind, sondern dass diese Zerfallsprodukte sich durch ihre Elektrizitätsladungen von jenen wesentlich unterscheiden und zwar durch Ladungen von ganz ungeheuerer Grösse, da gemäss dem Faradayschen Gesetz jedes Ion für sein Formelgewicht, in Grammen gerechnet, 96580 Coul. per Aequivalent trägt.

Ferner begegnet man der Behauptung, dass die abnormen osmotischen Drucke der Elektrolyte durch eine hydrolytische Spaltung zu erklären seien, so dass z. B. aus $NaCl + H_2O = NaOH + HCl$ entstehe. Diese Annahme wird aber dadurch ad absurdum geführt, dass erstens die angenommenen Zerfallsprodukte wie NaOH und HCl, die ihrerseits keine Hydrolyse mehr erleiden können, ebenso zu hohe osmotische Drucke zeigen wie das Salz, und dass andererseits, wie seit alters bekannt, Lösungen von Säuren und Basen, die nach der Annahme der Gegner reaktionslos nebeneinander bestehen müssten, im Gegenteil eine äusserst starke Reaktion miteinander ausführen, deren Theorie wir auf Grund der elektrolytischen Dissociation noch weiter unten zu besprechen haben werden.

Ein anderer Einwand war der, dass man die Trennung der Dissociationsprodukte eines zerfallenden Körpers, wie sie als Experimentum crucis für die Dissociation gasförmiger Stoffe, z. B. des Salmiaks ausgeführt worden war, für den Ionenzerfall nicht nachweisen konnte. Doch übersah man dabei, dass die räumliche Trennung der elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen eben wegen ihrer Ladung nicht in messbarem Grade erfolgen kann, da dies das Auftreten ungeheuerer Quanta freier Elektrizitäten verlangen würde. Denn wollte man beispielsweise nur ein Milligrammäquivalent von Kationen und Anionen voneinander isolieren, so müssten an verschiedenen Stellen des räumlichen Gebildes, in dem diese Trennung erfolgen soll, elektrostatische Ladungen von 96 Coul. auftreten, d. h. Ladungen von einer Grösse, dass sie einem mit Kondensatorbelegung versehenen grossen

Kolben, wie ihn Ostwald und Nernst[1]) verwendet haben, ein Potential von ca. 8000 Volt erteilen würden! Nernst[2]) hat jedoch in seiner bahnbrechenden Theorie der Diffusion von Elektrolyten und der sogenannten Diffusionsketten gezeigt, wie diese wenn auch unmessbar geringen örtlichen Trennungen von Kationen und Anionen stattfinden und für die quantitative Berechnung dieser Vorgänge ausgenutzt werden können. Ferner hat er mit Ostwald[3]) erwiesen, dass man bei Benutzung zweier, durch einen Heber verbundener Gefässe, die mit einer elektrolytischen Säurelösung gefüllt sind, durch möglichst starke elektrostatische Influenz im stande ist, einen genügenden Ueberschuss von Ionen positiver Ladung in das eine kapillare Gefäss, und von negativer Ladung in das andere Gefäss überzuführen, um bei Ableitung des Elektrizitätsüberschusses aus ersterem die entladenen Wasserstoffionen als Wasserstoffgasblase zur Wahrnehmung zu bringen. So kann auch dieser Einwand in jeder Hinsicht als glänzend widerlegt gelten.

Auch eine andere Theorie, nämlich die Hydrattheorie, suchte den von der Arrheniusschen Theorie erklärten Erscheinungen gerecht zu werden, und insbesondere die wichtige Erscheinung des erhöhten osmotischen Druckes zu erklären. Sie sagt nämlich, dass die Molekeln der gelösten Stoffe mit erheblichen Quantitäten des Lösungsmittels Wasser sich zu Hydraten kombinierten, wodurch die molekulare Konzentration der gelösten Stoffe, d. h. das Verhältnis der Anzahl gelöster Molekeln zu derjenigen des freien unverbundenen Lösungsmittels erheblich vergrössert erscheinen kann, indem nämlich die zur Hydratisierung verbrauchten Molekeln des Lösungsmittels nicht mehr als lösende fungieren. Gegen die Grundanschauung dieser Theorie, nämlich die Annahme einer chemischen Bindung der beiden Komponenten einer Lösung ist nichts einzuwenden, im Gegenteil gewinnt sie durch die verschiedensten Erfahrungen der neuesten physikalisch-chemischen Forschungen immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Trotzdem ist sie ausser stande, in quantitativer Hinsicht mit der Dissociationstheorie zu wetteifern, denn da die abnorm hohen osmotischen Drucke auch in äusserst verdünnten Lösungen und hier sogar am stärksten auftreten, so müsste die Hydrattheorie annehmen, wenn es sich z. B. um $^1/_{1000}$-Normallösung handelt, die das Doppelte der normalen Gefrierpunktserniedrigung liefert, dass von den ungefähr 55 Mol des in einem Liter enthaltenen Wassers etwa die Hälfte, d. h. minde-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 120 (1889).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **2**, 613 (1888); **4**, 129 (1889).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 120 (1889).

stens 27 Mol Wasser an $^1/_{1000}$ Mol des gelösten Stoffes gebunden seien, somit die Formel dieses Hydrats 1 Mol Salz + 27000 H_2O wäre. Ferner müsste, wie ersichtlich, trotz verschiedener Konzentrationen des gelösten Stoffes die Zahl gebundener Wassermolekeln immer annähernd gleich bleiben, wenn der Abnormitätsfaktor i des osmotischen Druckes, wie thatsächlich häufig der Fall, mit der Konzentration kaum variiert. Diese Konsequenz widerspricht aber strikt dem Massenwirkungsgesetz, nach dem der hydratisierte Anteil des Salzes proportional dem Produkt des anhydrischen Anteils und der aktiven Masse des Wassers sein muss, so dass die Gleichung gilt:

$$(\text{Hydrat}) = k \,.\, (\text{Anhydrid}) \,.\, (\text{Wasser}).$$

Da nun aus thermodynamischen Gründen (Nernst) die aktive Masse des Wassers seinem Dampfdruck proportional ist und dieser in einer 1-Normallösung nach den Messungen Raoults nur um ca. 2 % kleiner ist als im reinen Wasser, also in verdünnten Lösungen praktisch mit dem des Wassers identisch zu setzen ist, so ist die aktive Masse des Wassers in obiger Gleichung konstant und demnach die Quantität Hydrat in solchen Lösungen proportional der Quantität Anhydrid. Es müsste also die als Hydrat gebundene Menge des Wassers mit zunehmender Verdünnung des gelösten Stoffes fortwährend kleiner werden und so die bei grösseren Konzentrationen beobachteten Abnormitäten des osmotischen Druckes auch fortwährend abnehmen, was mit der Erfahrung in direktem Widerspruch steht. Aber auch abgesehen davon vermag die Dissociationstheorie in ausserordentlich plausibler Weise über den Betrag des Abnormitätsfaktors i gemäss der Anzahl der Ionen zu orientieren, in die eine elektrolytische Molekel zerfällt, indem binäre Salze vom Typus KCl bis zum doppelten Betrag des normalen osmotischen Druckes steigen können, ternäre Salze wie K_2SO_4 oder $MgCl_2$ bis zum dreifachen etc. So kann man z. B. aus der Formel $K_4Fe(CN)_6$ ohne weiteres ablesen, dass infolge des Zerfalls in fünf Ionen, nämlich 4 K und das Anion der vierbasischen Ferrocyanwasserstoffsäure, die fünffache Grösse des molekularen osmotischen Druckes den Maximalwert (bei grösster Verdünnung) darstellen muss; für das mellithsaure Natrium, das in 7 Ionen zerfallen kann, hat Taylor[1]) den Maximalwert (vgl. Tabelle S. 163) nahezu erreicht. Die Hydrattheorie müsste dagegen bei jedem Salz a posteriori aus der Grösse des Faktors i ad hoc eine Hypothese über den Hydratationsgrad des betreffenden Salzes aufstellen, der ausserdem noch der vorhin erwähnte Makel

[1]) Ostwalds Zeitschr. **27**, 361 (1898).

anhaftet, und so wird man nicht zweifeln, welcher der Theorien man den Vorzug geben soll: namentlich wenn man bedenkt, dass die Hydratformeln, die man zur Erklärung der osmotischen Drucke anwenden müsste, nicht im entferntesten mit den Formeln von bekannten Krystallwasserverbindungen übereinstimmen und sonach absolut willkürlich erscheinen. Wenn somit diese Theorie für die Erklärung der Grundthatsachen der Dissociation als abgethan gelten kann, so werden wir ihr doch weiterhin (S. 231) wieder begegnen, wo sie für gewisse Anomalien der Elektrolyte eine mögliche Deutung bietet.

Das vornehmste Problem, welches die Dissociationstheorie, ihre Grundanschauung angenommen, zu lösen hatte, war die Bestimmung des Dissociationsgrades der verschiedenen Elektrolyte. Es war bereits erwähnt worden, dass diese einerseits aus der Abnormität des osmotischen Druckes geschehen kann, indem man die Vergrösserung der Molekelzahl der Elektrolyte durch die gebildeten Ionen in Rechnung stellt; der Abnormitätsfaktor i muss in äusserst verdünnten Lösungen, wo der Ionenzerfall als vollständig angesehen werden darf, seinen maximalen Grenzwert erreichen, der gleichzeitig die Anzahl der Ionen bedeutet, die aus der Salzmolekel entstehen.

Den anderen Weg zur Bestimmung des Dissociationsgrades hat Arrhenius im Studium des elektrischen Leitvermögens gefunden: Man bezeichnet als die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ eines Elektrolyten die Stromstärke, welche zu stande kommt, wenn man ihn zwischen zwei Elektroden von 1 cm^2 Oberfläche, 1 cm Entfernung und 1 Volt Spannungsdifferenz bringt.

Für ein und denselben Elektrolyten ist naturgemäss diese spezifische Leitfähigkeit von seiner Konzentration ausserordentlich abhängig, da sich ja je nach derselben mehr oder weniger des Elektrolyten in dem zwischen den Elektroden liegenden 1 cm^3 befindet. Das Studium der spezifischen Leitfähigkeit kann also ohne weiteres kein Mittel dafür abgeben, in welcher Weise sich etwa mit wechselnder Verdünnung die Fähigkeit einer Molekel des Stoffes zur Elektrizitätsleitung ändert. Ein solches Mittel gewinnt man aber aus der spezifischen Leitfähigkeit, wenn man sie rechnerisch auf eine und dieselbe Konzentration, z. B. auf ein Aequivalent im Kubikcentimeter, reduziert, oder wenn man sich dächte (Ostwald), dass man Elektroden benutzte, die bei festem Abstand von 1 cm mit zunehmender Verdünnung des Elektrolyten immer so weit an Oberfläche vergrössert werden, dass sich in dem Flüssigkeitsvolum zwischen ihnen gerade immer ein Aequivalent des Elektrolyten befindet. Die so zu beobachtende Leitfähig-

keit eines Aequivalents in seinen verschiedenen Verdünnungszuständen ist offenbar eine Grösse, die über die Veränderungen des Molekularzustandes, soweit dieser die Leitfähigkeit beeinflusst, Auskunft geben kann. Bezeichnen wir diese Aequivalentleitfähigkeit mit Λ, und die Konzentration an Aequivalenten pro 1 cm^3 mit γ[1]), so ist $\Lambda = \frac{\varkappa}{\gamma}$.

Kohlrausch hatte nun gefunden, dass die Aequivalentleitfähigkeit Λ mit wachsender Verdünnung für alle Elektrolyte zunimmt und in vielen Fällen einem Grenzwert Λ_0 für sehr grosse Verdünnung zustrebt. Diese beste erreichbare Leitfähigkeit Λ_0 fasst die Arrheniussche Theorie als dem Zustand der Molekel zukommend auf, wo sie lediglich aus Ionen besteht, so dass sie sich in ihrer Gesamtheit dem Stromtransport widmen kann, während bei höheren Konzentrationen die Werte Λ ($< \Lambda_0$) dafür charakteristisch sind, wie weit die Molekel sich im Ionenzustande befindet.

Ist diese Auffassung richtig, so muss für die Λ_0-Werte verschiedener Elektrolyte noch ein sehr einfaches Gesetz bestehen, wenn man bedenkt, wie dieselben von der Natur der Ionen abhängen. Bezeichnet man nämlich mit u die Geschwindigkeit, die irgend einem Kation durch das Spannungsgefälle von 1 Volt pro Centimeter erteilt wird, mit v die entsprechende Grösse für ein Anion und erinnert sich, dass die von jedem Aequivalent irgend eines Ions mitgeführte Ladung F Coulombs nach dem Faradayschen Gesetz immer gleich ist, so werden in einer Sekunde zwischen unseren oben erwähnten Elektroden von den Kationen u . F Coul. in positiver und gleichzeitig von den Anionen v . (— F) Coul. in negativer Richtung bewegt werden, also der in Summa zu stande kommende Strom

$$\Lambda_0 = u \,.\, F - v \,.\, (-F) = u \,.\, F + v \,.\, F = (u + v) \,.\, F \text{ Coul./Sek.}$$

oder Ampères betragen. Da nun u und v nur von der Natur der Ionen abhängen, so ergibt sich, dass die Λ_0-Werte verschiedener Elektrolyte sich rein additiv aus Beträgen zusammensetzen müssen, die für die beiden Ionen charakteristisch sind, so dass z. B. die Differenzen für K- und Na-Salze genau dieselben sein sollten, ob man sie aus den Chloriden, Nitraten etc. herleitet, denn:

$$(u_K + v_{Cl})\,F - (u_{Na} + v_{Cl})\,F = (u_K + v_{NO_3})\,F - (u_{Na} + v_{NO_3})\,F$$
$$= (u_K - u_{Na})\,F.$$

[1]) Die Konzentrationszählung nach Normalitäten c = Aequivalent/Liter steht zu dieser im Verhältnis $\frac{c}{\gamma} = 1000$.

Diese Beziehung ist in der That bereits 1876 von F. Kohlrausch entdeckt worden und wird als das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen bezeichnet. Dies Gesetz, welches gemäss der Formel ohne weiteres keine einzelnen spezifischen Ionengeschwindigkeiten, sondern nur die Differenzen je zweier derselben ergibt, sei durch folgende kleine Zusammenstellung illustrirt, in der die Zahlen derjenigen K- und Na-Salze stehen, deren Säureradikal in der ersten Kolumne aufgeführt ist:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} \text{ für } 1000\,\eta = c = 0{,}0001 \text{ Aequiv./Liter.}$$

(Kohlrausch 1900 resp. 1885.)

	K	Na	$(u_K - u_{Na})F$
Cl	129,1	108,1	21,0
NO_3	125,5	104,6	20,9
JO_3	97,6	76,7	20,9
$(SO_4)_{1/2}$	133,5	110,5	23,0
$F(v_{Cl} - v_{JO_3})$	31,5	31,4	
$F(v_{SO_4} - v_{JO_3})$	35,9	33,8	
$F(v_{NO_3} - v_{JO_3})$	27,6	27,9	

Die Werte für Λ_0 kann man bei einer grossen Klasse von Elektrolyten, nämlich fast allen Salzen, sowie den starken Säuren und Basen durch direkte Messung erhalten, denn der Gang der Λ-Werte mit steigender Verdünnung lässt in diesen Fällen deutlich die Konvergenz auf einen Grenzwert erkennen, wie folgende Reihe für KCl (18°) zeigt (Kohlrausch 1885).

Kaliumchlorid (18°):

$c =$	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0
$\Lambda =$	98,2	111,9	122,5	127,6	129,5	131,2
$\Delta\Lambda =$	13,7	10,6	5,1	1,9		

Dem sei eine Reihe für Essigsäure gegenübergestellt:

$\Lambda =$	1,32	4,6	14,3	41	107
$\Delta\Lambda =$	3,3	9,7	26,7	66	

die, wie typisch für alle schwachen Elektrolyte, eine solche Konvergenz in experimentell zugänglichen Verdünnungen nicht zeigt. In solchen Fällen kann man jedoch diesen Λ_0-Wert auf dem Umweg über das

Kohlrauschsche Gesetz gewinnen, indem man z. B. für Essigsäure (H acet) folgendermassen rechnerisch mit den experimentell erreichbaren Λ_0-Werten von K acet, KCl und HCl verfährt:

$$\Lambda_{0\,(\text{K acet})} + \Lambda_{0\,(\text{HCl})} - \Lambda_{0\,(\text{KCl})} = \Lambda_{0\,(\text{H acet})};$$

denn:

$$F\,[(u_{K^+} + v_{acet^-}) + (u_{H^+} + v_{Cl^-}) - (u_{K^+} + v_{Cl^-})] = F\,(u_{H^+} + v_{acet^-})$$

oder verkürzt:

$$K + acet + H + Cl - K - Cl = H + acet.$$

Man geht also vom Λ_0-Wert eines Salzes der schwachen Säure aus und addiert dazu die Differenz der Λ_0-Werte für eine starke Säure und für deren Salz, das mit demselben Kation, wie das Salz der schwachen Säure, gebildet ist.

Ein erstes Kriterium für die Richtigkeit dieses Gedankenganges liegt in der Konsequenz, dass die aus dem Kohlrauschschen Gesetz berechneten Aequivalentleitfähigkeiten Λ_0 für „unendliche Verdünnung" unter allen Umständen grösser sein müssen, als die für die schwachen Elektrolyte experimentell gemessenen Aequivalentleitfähigkeiten Λ; denn wenn Λ von Λ_0 abweicht, so kann dies nur nach der Seite geschehen, die einem unvollständigen Ionenzerfall entspricht, eben weil Λ_0 dem vollständigen Zerfall entspricht.

Für Konzentrationen, in denen nicht die gesamten Molekeln in Ionen zerfallen, d. h. der Dissociationsgrad kleiner als 1 ist, wird die Aequivalentleitfähigkeit auch kleiner als Λ_0 sein müssen, denn, seien pro Aequivalent nur α Ionen vorhanden, wo α den Dissociationsgrad bezeichnet, so können von jedem Aequivalent auch nur (analog wie oben S. 160 für Λ_0 gefunden)

$$\Lambda = \alpha\,(u + v)\,F \text{ Coul./Sek.}$$

befördert werden, und es ist also, im Hinblick auf die obige Gleichung für Λ_0,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

die gesuchte neue Definition für den Dissociationsgrad, die auf elektrischem Wege ermittelt werden kann. Die obige Ueberlegung, dass die gemessenen Λ-Werte stets kleiner als die aus Kohlrauschs Gesetz berechneten Λ_0-Werte sein müssen, wird von der Erfahrung ausnahmslos bestätigt, so dass wir berechtigt sind, nunmehr auf dieser Grundlage weiter zu bauen und das Verhältnis der Aequivalentleitfähigkeit Λ einer bestimmten Verdünnung zu der (extrapolierten oder wie oben berechneten) Λ_0 bei unendlicher Verdünnung als das direkte

Mass für den Grad des Zerfalls in Ionen zu betrachten und so mit Arrhenius die Formel für den Dissociationsgrad α aufzustellen

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Die erste Feuerprobe bestand die Dissociationstheorie nun dadurch, dass der aus den Aequivalentfähigkeiten berechnete Dissociationsgrad α mit dem aus den osmotischen Druckabweichungen nach der oben (S. 152) gegebenen Formel:

$$i = n \,.\, \alpha + (1 - \alpha) = 1 + (n - 1) \,.\, \alpha$$

oder

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

in überraschender Weise übereinstimmten. Aus den diesbezüglichen Gefrierpunktsbestimmungen von Arrhenius u. a. seien die nachfolgenden Zahlen angeführt, die diese Uebereinstimmung vor Augen bringen:

Vergleich der osmotisch und elektrisch gemessenen Abnormitätsfaktoren. (van't Hoff und Reicher 1889.)

Salz	Konzentration	i (osmot.)	i (Gefrier.)	i (elektr.)
KCl	0,14	1,81	—	1,86
NH_4Cl	0,148	1,82	—	1,89
$Ca(NO_3)_2$	0,18	2,48	2,47	2,46
$K_4Fe(CN)_6$	0,356	3,09	—	3,07
$MgSO_4$	0,38	1,25	1,20	1,35
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
SrCl	0,18	2,69	2,52	2,51
$MgCl_2$	0,19	2,79	2,68	2,48
$CaCl_2$	0,184	2,78	2,67	2,42
$CuCl_2$	0,188	—	2,56	2,41
$Na_6C_{12}O_{12}$	0,0018	—	5,92	—

Nunmehr waren zwei prinzipiell verschiedene, aber in ihren Resultaten übereinstimmende Methoden vorhanden, um sich über die Dissociationsverhältnisse der grossen Schar von Elektrolyten zu orientieren, und das Ergebnis dieser von Arrhenius und von der Leipziger Schule unter Führung Ostwalds ausgeführten Untersuchungen lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Starke Elektrolyte, d. h. solche, die schon in erheblichen Konzentrationen weit mehr als zur Hälfte dissociieren, sind alle Salze,

Säuren und Basen, welche als Kationen irgend ein Alkalimetall (Cs, Rb, K, Na, Li) oder als Anionen einen der Säurereste NO_3, ClO_3, ClO_4 enthalten. Ferner die Kombinationen, soweit sie löslich sind, von folgenden Kationen und Anionen:

$$\left.\begin{matrix} NH_4^{\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Mn^{\cdot\cdot}, Zn^{\cdot\cdot}, \\ Fe^{\cdot\cdot}, Co^{\cdot\cdot}, Ni^{\cdot\cdot}, Pb^{\cdot\cdot}, H^{\cdot}, Hg_2^{\cdot\cdot}, Ag^{\cdot} \end{matrix}\right\} \text{ mit } \left\{\begin{matrix} NO_3' \\ F', Cl', Br', J' \\ SO_4'', S_2O_6'' \ldots \\ CrO_4'', Cr_2O_7'' \\ CCl_3COO' \end{matrix}\right.$$

Es gehören demnach hierhin sämtliche Alkalisalze, Nitrate, Chlorate, Perchlorate, sowie die genannten starken Säuren HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4, H_2F_2 (letztere beiden sind allerdings merklich weniger dissociiert, als die vorigen) und sämtliche Sulfonsäuren, sowie, praktisch gesprochen, sämtliche löslichen Neutralsalze, einschliesslich der Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze; von den Basen, also den Hydroxylverbindungen, jedoch nur die quartär substituierten Aminbasen, während das Ammoniak und die bis dreifach substituierten Amine zu der nächsten Klasse zählen.

2. Schwache Elektrolyte: Hierzu gehören vor allen die drei grossen Klassen der organischen Karbonsäuren, Phenole und der primär bis tertiär substituierten Aminbasen, auch das Ammoniak, sowie folgende, von den übrigen Neutralsalzen eine Ausnahme bildenden Verbindungen:

$CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(CNS)_3$, FeF_3, $Fe(acet)_3$

und die schwachen anorganischen Säuren:

H_2S, HCN, H_3BO_3, H_3PO_2, H_3PO_3, H_3PO_4, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SeO_3, HNO_2, HClO, HJO_3, HJO_4.

„ Eine grosse Zahl von anorganischen Salzen, die in obigen nicht inbegriffen sind, wie die der letztgenannten Säuren, zeigen die Erscheinung der Hydrolyse und werden später (S. 208) besonders genannt werden.

Zwischen den beiden extremen Klassen der Elektrolyte gibt es nun natürlich sämtliche Uebergänge, da die beiden Klassen ja nur graduell voneinander verschieden sind, denn, wie schon erwähnt, und wie im folgenden noch genauer auseinanderzusetzen, hängt der Dissociationsgrad der Elektrolyte erheblich von ihrer Konzentration ab. Eine Art Uebergangsklasse, die man als mittelstarke Elektrolyte bezeichnen würde, liesse sich in Gestalt der Schwermetallsalze einerseits und der stärksten Karbonsäuren andererseits, wie Weinsäure, Zitronensäure,

Oxalsäure, Ameisensäure, sowie vieler halogen- und nitrosubstituierter Karbonsäuren zusammenstellen.

Ein ganz spezielles Interesse beanspruchen aus späterhin zu erwähnenden Gründen die Elektrolyte von extremer Schwäche, in denen man die Uebergänge zwischen den Elektrolyten und den der elektrolytischen Dissociation unfähigen chemischen Verbindungen vor sich hat. Wir werden dieselben ebenfalls im folgenden Abschnitt zahlenmässig charakterisiert aufzuführen haben, hier sei nur erwähnt, dass zu ihnen die Säuren Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Borsäure, Kohlensäure, Phenol und vor allem Wasser gehören, von den Basen Anilin, Pyridin etc. (s. Tabelle S. 182).

Der Leitfähigkeitsmethode zur Ermittelung des Dissociationsgrades reiht sich noch eine weitere elektrische Methode an, die auf der Nernstschen Theorie der Konzentrationsketten beruht. Danach ist die elektromotorische Kraft solcher Ketten, bei denen dasselbe Elektrodenmetall je in einer konzentrierten und einer verdünnten Lösung steht, proportional dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses der Metallionen in den beiden Lösungen. Da die mathematische Form dieser Funktion ausserordentlich genaue Messungen erfordert, um kleinere Unterschiede der Ionenkonzentrationen zu ermitteln, so ist diese Bestimmungsart dazu erst in jüngster Zeit von Jahn (s. S. 227) angewendet worden, während sie zur Erkennung der ausserordentlich geringen Ionenkonzentrationen sehr schwerlöslicher Elektrolyte mit grossem Erfolg verwendet worden ist.

Die Beweglichkeiten der Ionen.

Die oben S. 161 aufgeführten Zahlen zeigten, dass z. B. die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Alkalisalzen der gleichen Säure unabhängig von der Natur der Säure sind, somit offenbar nur von der Verschiedenheit des Kations abhängen, und ebenso ergeben sich die gleichen Differenzen für einen Wechsel der Säurebestandteile, gleichgültig welchem ihrer Alkalisalze man die Leitfähigkeiten entnimmt. Es bedarf nur noch eines weiteren Schrittes, um zu ermitteln, wie sich in irgend einem der Salze die Leitfähigkeit auf Anion und Kation verteilt, um aus der obigen Tabelle für jedes einzelne Ion seinen Anteil an der Leitfähigkeit zu berechnen. Dieser Schritt wurde gethan durch die klassischen Untersuchungen von Hittorf über die Konzentrationsänderungen in der Umgebung der Elektrode bei der Elektrolyse der Salze, die einen Schluss auf die Beteiligung der beiden Ionen bei dem

Stromtransport gestatten. Gesetzt nämlich, man leite eine bestimmte Quantität von Elektrizität, etwa die an einem Ionenäquivalent haftenden 96 580 Coul. durch eine elektrische Zelle, so wird

1. gemäss dem Faradayschen Gesetz an jeder der Elektroden ein Aequivalent der betreffenden Ionen abgeschieden, das wir jedoch entweder als in der Lösung verbleibend ansehen wollen, wie dies z. B. bei der Elektrolyse von Salzen wie K_2SO_4 wirklich der Fall ist oder, falls es abgeschieden wird, dem Lösungsteil um die betreffende Elektrode gut schreiben wollen;

2. haben wir uns über den Mechanismus des Stromtransports zu orientieren, soweit er im Innern der Lösung, also zwischen den Elektroden stattfindet. Unsere 96 580 Coul. werden da zum einen Teil von den positiven Ionen, zum anderen Teil von den negativen Ionen durch ihre Bewegung nach den Elektroden transportiert, so dass von der Kathode eine gewisse Menge Anionen, von der Anode eine gewisse Menge Kationen sich fortbewegen und an ihrem früheren Platz fehlen werden. Es ist nun leicht zu übersehen, dass diese Konzentrationsabnahmen an den Elektroden einen Massstab dafür geben müssen, wie das Verhältnis der Fortbewegungsgeschwindigkeiten für die beiden entgegengesetzt wandernden Ionen beschaffen ist; es müssten z. B. für den Fall gleich beweglicher, also gleich schnell wandernder Kationen und Anionen die Konzentrationsabnahmen dieser Ionen an den Elektroden, von denen sie fortwandern, genau gleich sein, und bei verschiedenen Beweglichkeiten wird an derjenigen Elektrode die Konzentrationsabnahme des fortwandernden Ions die grössere sein müssen, von der das geschwindere Ion sich fortbewegt; das Verhältnis dieser von Hittorf gemessenen Konzentrationsabnahmen der Ionen an beiden Elektroden stellt mit anderen Worten das Verhältnis $\frac{u}{v}$ dar, in welchem sich der Stromtransport auf die beiden Ionen verteilt. Berechnet man aus der Konzentrationsverschiebung eines Ions die mit der transportierten Ionenmaterie fortgeführten Coulombs und vergleicht sie mit der (z. B. voltametrisch ermittelten) Gesamtzahl Coulombs, die während der Zeit, wo die gemessene Konzentrationsänderung erfolgte, durch den Elektrolyten floss, so stellt diese sogen. Ueberführungszahl den Bruchteil $\frac{u}{u+v}$ resp. $\frac{v}{u+v}$ der gesamten Coulombzahl dar, der von diesem Ion transportiert wurde. Die Ueberführungszahl 1 für ein Kation in einem gegebenen Salze würde z. B. bedeuten, dass der gesamte Stromtransport von dem Kation besorgt würde, während das

Anion gar keinen Anteil daran hätte. Dies könnte also nur für den extremen und nicht existierenden Fall eintreten, dass die Beweglichkeit des Anions unendlich viel kleiner als die des Kations ist, da ja beide Ionen von der gleichen elektrischen Triebkraft bewegt werden, so dass ihre Geschwindigkeit ihrer Beweglichkeit proportional sein muss. Die Ueberführungszahl 0,5, die dagegen wenigstens mit Annäherung häufig vorkommt, würde bedeuten, dass der elektrische Strom zur Hälfte vom Kation, zur anderen Hälfte vom Anion befördert wird oder dass beide Ionen gleiche Beweglichkeit besitzen. Die genauesten Messungen sind für die Ueberführungszahl des Chlorkaliums ausgeführt worden und haben für das Ion K den Wert 0,497 ergeben.

Wir wissen nun aus Kohlrauschs Messungen, dass für KCl (s. S. 161)

$$\Lambda_0 = (u + v)\, 96580 = 130{,}1$$

betrug, sind also mit Hilfe der zweiten Gleichung

$$\frac{u}{u + v} = 0{,}497$$

in der Lage, die Werte für u und v einzeln zu berechnen. Um keine zu kleinen Ziffern zu erhalten, benutzt man statt der „absoluten Beweglichkeiten" u und v lieber die 96580-fachen Werte, die „elektrolytischen Beweglichkeiten" l_K und l_A für Kation und Anion, und schreibt somit

$$\Lambda_0 = l_K + l_A = 96580\,(u + v) = 130{,}1$$

und

$$\frac{u}{u + v} = \frac{l_K}{l_K + l_A} = 0{,}497;$$

daraus ergibt sich für das Kaliumion

$$l_K = 64{,}67$$

und für das Chlorion

$$l_A = 65{,}44.$$

Mit diesen Werten sind wir nun sofort im stande, aus den obigen Aequivalentleitfähigkeiten anderer Kaliumsalze und anderer Chloride durch Abzug der Beweglichkeitswerte des K resp. Cl die Beweglichkeiten der anderen Ionen zu erlangen und damit auch für solche Elektrolyte den Grenzwert der Aequivalentleitfähigkeit zu berechnen, die bei den Messungen solche Grenzleitfähigkeiten gar nicht zeigen.

Um z. B. die elektrolytische Beweglichkeit irgend eines Anions,

etwa des F', zu ermitteln, bedarf es lediglich der Kenntnis des Wertes Λ_0 für KF, der von Kohlrausch (1902) zu

$$\Lambda_0 = l_K + l_A = 111{,}35$$

gefunden ist. Subtrahiert man davon

$$l_K = 64{,}67,$$

so verbleibt

$$l_{Fluor} = 46{,}68.$$

Die Mittelwerte der bestbekannten elektrolytischen Beweglichkeiten[1]) bei 18° sind nach Kohlrausch[2]) im folgenden mit ihren Temperaturkoeffizienten α zusammengestellt:

	$H^{3})$	Cs	Rb	Tl	K	NH_4	Ag	Na	Li	$^1/_2$ Ba	$^1/_2$ Sr	$^1/_2$ Ca	$^1/_2$ Mg
$l_k =$	318,0	68,2	67.6	66,0	64,67	64,4	54,02	43,55	33,44	57.3	54,0	53,0	49,0
$100\,\alpha$	1,53	2,12	2,14	2,15	2,17	2,22	2,29	2,44	2,65	2,38	—	—	2,56

	$OH^{3})$	Br	J	Cl	ClO_4	NO_3	CNS	ClO_3	MnO_4	JO_4
$l_A =$	174,0	67,63	66.40	65,44	64,7	61,78	56,63	55,03	53,4	47,7
$100\,\alpha$	1,80	2,15	2,13	2,16	—	2,05	2,21	2,15	—	—

	HCO_2	F	BrO_3	CH_3CO_2	JO_3	$C_2H_5CO_2$	$C_3H_7CO_2$	$C_4H_9CO_2$	$C_5H_{11}CO_2$	$^1/_2SO_4$
$l_A =$	46,7	46,64	46,2	35,0	33,87	31,0	27,6	25,7	24,3	70,0
$100\,\alpha$	—	2,38	—	2,38	2,34	—	—	2,44	—	2,27

Diese Werte gestatten also für alle aus obigen Ionen kombinierbaren Salze die Aequivalentleitfähigkeit Λ_0 für unendliche Verdünnung

[1]) Die l-Werte geben also den Leitfähigkeitsbeitrag an, den 1 Mol des Ions in 1 cm^3 (nicht in 1 l!) gibt.

[2]) Berl. Akad. Ber. **26**, 586 (1902).

[3]) Für die H'- und OH'-Ionen sind die elektrolytischen Beweglichkeiten mit sehr viel geringerer Sicherheit nur bekannt, da man die Λ-Werte der Säuren und Basen nicht bis zu sehr grossen Verdünnungen verfolgen kann, wo die Leitfähigkeit des Wassers und seiner unvermeidlichen Verunreinigungen eine noch unermittelte Rolle spielen.

durch Addition zu berechnen, und haben sich dadurch bestätigt, dass die aus ihnen berechenbaren Ueberführungszahlen $\frac{1}{(l_K + l_A)}$ mit den gefundenen vorzüglich übereinstimmen.

Eine offenbare Ausnahmestellung nehmen die Ionen des Wassers $H^{\cdot}$ und OH' ein, von denen ersteres ca. fünffach, letzteres ca. dreifach den beweglichsten seiner Art überlegen ist; demgemäss sind auch von den starken Elektrolyten die Säuren und Basen (in äquivalenten Lösungen verglichen) viel bessere Leiter als alle Neutralsalze.

Für die Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen liegen die Verhältnisse komplizierter, indem die Λ-Werte nicht schon bei so handlichen Verdünnungen stark genug konvergieren, um sichere Λ_0-Werte zu erhalten; wie jedoch neuerdings Steele und Denison gezeigt haben [1]), konvergieren die bei solchen Elektrolyten mit der Konzentration erheblich variierenden Ueberführungszahlen nach Werten, welche mit den von Kohlrausch gemessenen Λ_0-Werten gut übereinstimmen.

Eine Regelmässigkeit in der Grösse der Beweglichkeiten lässt sich zunächst für die organischen Anionen so formulieren, dass die Beweglichkeit mit steigendem Molekulargewicht erst schnell, dann langsamer abnimmt; für die anorganischen Ionen trifft die Regel jedoch nicht zu, es scheint sogar im Gegenteil, wie in der Gruppe der Alkali- und Alkalierdkationen, dass hier ein anderer Einfluss mitspricht, der wahrscheinlich in der Hydratation zu suchen ist. Auffällig ist nämlich, dass die Halogene, trotz ihres verschiedenen Gewichts und ihrer verschiedenen Beweglichkeit in Gestalt diffundierender Neutralmolekeln, als Ionen fast gleiche Beweglichkeit besitzen; Euler [2]) führt als Erklärung dafür die Annahme erheblicher Hydratation an, welche die Gewichtsverschiedenheit ausgleichen könnte. Diese Hypothese wird vielleicht durch die Beobachtung gestützt, dass in der Reihe der Alkalien, sowie der Erden das stärkst elektroaffine (vergl. S. 253) Element, bei dem die Hydratationsneigung am kleinsten anzunehmen ist, dementsprechend das beweglichste Ion bildet.

Eine sehr umfassende Untersuchung und Zusammenstellung der Beweglichkeiten aller bekannten anorganischen wie organischen Ionen und der dabei auftretenden Regelmässigkeiten verdanken wir Bredig [3]). Er fand unter anderem, dass für die elementaren Ionen die Beweglichkeit eine periodische Funktion des Atomgewichts ist, für zu-

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **81**, 466 (1902).
[2]) Wied. Ann. **64**, 273 (1897).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 191 (1894).

sammengesetzte Ionen gilt im wesentlichen, dass durch Vergrösserung der Atomzahl die Beweglichkeit verringert wird, und dass auch Konstitutionseinflüsse sich geltend machen.

Das langsamste bekannte Anion ist das des Laktons der p-Toluido-β-i-Buttersäure mit l_A (25 °) = 23,3, das langsamste Kation das des Akonitins mit l_K (25 °) = 17,8.

Der Temperatureinfluss auf die Ionenbeweglichkeit ist in jüngster Zeit von Kohlrausch [1]) genauer untersucht worden und es hat sich gezeigt, dass man jedem Ion eine unabhängige Beweglichkeitsänderung zuerteilen kann, wie dies auch nach dem Additivitätsgesetz (S. 154) erwartet werden kann.

Diese einzelnen Temperaturkoeffizienten finden sich unter α in obiger Tabelle der Beweglichkeiten. Sie bedeuten, dass man die l-Werte mit $(1 + [t - 18]\,\alpha)$ zu multiplizieren hat, um die l-Werte für t^0 zu gewinnen. Sehr bemerkenswert ist, dass diese prozentischen Temperaturkoeffizienten um so kleiner sind, je grösser die Beweglichkeiten, die absoluten Koeffizienten zeigen jedoch dieselbe Reihenfolge, wie die Beweglichkeiten, so dass die Ionen nach tiefen Temperaturen zu gleicher Beweglichkeit konvergieren.

Aus den Beweglichkeitsänderungen der Ionen lässt sich nun auch der Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeiten für andere Konzentration als die äusserste Verdünnung berechnen, sofern man voraussetzen darf, dass lediglich die Ionenbeweglichkeit sich ändert und nicht etwa auch der Dissociationsgrad, also die Anzahl Ionen, die bei den verschiedenen Temperaturen an der Leitung beteiligt ist. Wie die später zu behandelnden Untersuchungen darüber ergeben haben (s. S. 237 ff., 241 ff.), trifft diese Voraussetzung bei den starken Elektrolyten und auch vielen schwachen, deren Dissociationswärme klein ist, annähernd zu, so dass ihre Temperaturkoeffizienten aus obigen Werten berechenbar sind. Die prozentischen Koeffizienten liegen bei Salzen zwischen 0,021 und 0,029, bei Säuren um 0,015, bei Basen um 0,020.

Gleichgewichte zwischen Ionen.

Gehen wir von der Vorstellung aus, dass die Dissociation als eine chemische Reaktion aufzufassen sei, derart, dass aus den Dissociationsprodukten, den Ionen, durch chemische Einwirkung aufeinander die undissociierte Substanz entsteht, so haben wir für das Gleichgewicht zwischen den reagierenden Ionen und ihrem Reaktionsprodukt, der un-

[1]) Berl. Akad. Ber. **26**, 574 (1902).

dissociierten Verbindung, das Massenwirkungsgesetz als massgebend anzusehen. Während der Jugendzeit der Dissociationstheorie hat man sich daran gewöhnt, diese Reaktion von der Seite aufzufassen, dass aus der undissociierten Molekel durch Zerfall die Ionen entstehen. Es ist aber prinzipiell gleichbedeutend und vom chemischen Standpunkte aus vielleicht anschaulicher, die Reaktion, wie eben geschehen, umgekehrt zu betrachten, und als das Primäre die Ionen, als das Sekundäre ihr Produkt, die undissociierte Verbindung, aufzufassen. Das letztere scheint sogar insofern natürlicher — obwohl dies im Grunde Geschmackssache ist —, als ja das Vorhandensein von Ionen eine ausserordentlich verbreitete Eigenschaft der chemischen Stoffe vorstellt und man, vielleicht nicht mit Unrecht und nur aus historischen Gründen, die im wesentlichen der organischen Chemie angehörigen, unmerklich ionisierten Verbindungen wegen ihrer grossen Zahl und der Intensität des auf sie verwandten Studiums als das Normale betrachtet.

Legt man jedoch als Norm die Verhältnisse zu Grunde, wie sie bei den Verbindungen obwalten, die durch möglichste Variation der kombinierenden Elemente entstehen, ohne also den Kohlenstoffverbindungen einen Vorzug einzuräumen, so ist die Ionendissociation derart allgemein, dass man wohl den Verbindungsvorgang der Ionen, also das Entstehen undissociierter Verbindungen, in den Vordergrund stellen darf.

Die Wissenschaft ist allerdings im umgekehrten Sinne vorgegangen, da die undissociierten Verbindungen das Normale und das Auftreten von Ionen als das bisher Unbekannte, als der gewissermassen erst bei der Einführung der Theorie sich abspielende, weil jetzt erst in das Bewusstsein tretende Vorgang, betrachtet wurde. Wie dem auch sei, so stellen hiernach die Verbindungen, welche sehr wenig ionisiert sind, diejenigen dar, deren Bestandteile durch besonders starke chemische Kräfte der Atomaffinität zusammengehalten werden, während die chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandteilen (Ionen) der stark dissociierten Stoffe erheblich kleiner sein muss, um ihnen die selbständige Existenz zu ermöglichen.

Eine begriffliche Schwierigkeit liegt auch in der Annahme, dass aus einem undissociierten Stoffe ohne Wechselwirkung mit anderen Stoffen eine Reaktion sich vollziehen soll; sie wird sogar zur Denkunmöglichkeit, wenn man die noch später zu erwähnende Hypothese annimmt, dass alle Reaktionen durch das Vorhandensein von Ionen bedingt werden und in ihrer Geschwindigkeit direkt davon abhängen, wie gross die Konzentration der für die Reaktion notwendigen Ionen ist. Denken wir uns also eine ionisationsfähige Molekel zunächst in

völlig undissociiertem Zustand, so kann eine Dissociation in Ionen ja überhaupt nicht eintreten, weil nach Voraussetzung die undissociierte Substanz eben kein Ion hat, während wir uns umgekehrt sehr wohl vorstellen können, dass, wenn überhaupt einmal Ionen vorhanden sind, durch deren Reaktion undissociierte Stoffe sich bilden. Man müsste natürlich dazu annehmen, dass kein chemisches Element im Zustande eines absolut elektrizitätslosen Nichtions existieren könne. Doch wir wollen diese Spekulationen, die für die zahlenmässigen Gesetze der Dissociation keinerlei Rolle spielen, hier übergehen.

Für die Dissociation von Stoffen, wie Salmiak, Phosphorpentachlorid u. a., die im Gaszustand in einfachere Komponenten zerfallen, hat sich aus dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung ergeben, dass das Produkt der Konzentrationen (Partialdrucke) der reagierenden Bestandteile proportional dem Produkt der Konzentration derjenigen Stoffe ist, die durch die Reaktion erzeugt werden. Genau dieselbe mathematische Beziehung muss nun auch für die Dissociation in Ionen resp. die Reaktion der Ionen zur Erzeugung undissociierender Molekeln gelten, und es ist das grosse Verdienst von Ostwald, dieses Gesetz erkannt und in grossem Umfange bestätigt zu haben, viel umfassender als dies je für die bisher bekannten Gasdissociationen nachgewiesen war. Dieses Gesetz regelt nun die gegenseitige Konzentration von Ionen und undissociierten Molekeln bei wechselnder Gesamtkonzentration der Lösung, setzt uns, mit anderen Worten, in den Stand, aus dem Grad der Dissociation bei einer Konzentration des Elektrolyts den Dissociationsgrad für beliebige andere Konzentrationen abzuleiten. Beträgt nämlich bei der Konzentration c der Dissociationsgrad, d. h. der pro Mol zerfallene Anteil den Wert α, so ist demnach die Gesamtkonzentration jedes der Ionen $\alpha \cdot c$, die Konzentration des undissociierten Restes $(1 - \alpha) \cdot c$. Setzen wir diesen Wert in das Massenwirkungsgesetz ein, so erhalten wir für das Produkt der Konzentration der reagierenden Stoffe, hier der Ionen, für den einfachsten Fall eines binären Elektrolyten, in welchem zwei Ionen zu undissociierter Molekel zusammentreten:

$$(\alpha \cdot c) \cdot (\alpha \cdot c).$$

Diesem Produkt soll proportional sein die Konzentration des undissociierten Stoffes, also $(1 - \alpha) \cdot c$. Für einen binären Elektrolyten lautet somit der Ausdruck des Massenwirkunggesetzes

$$\alpha^2 \cdot c^2 = k \cdot (1 - \alpha) \cdot c,$$

wenn k die Proportionalitätskonstante bezeichnet, die für diese Reaktion (und zwar bei einer bestimmten Temperatur) charakteristisch ist.

Hat man also nach einer der obigen Methoden, d. h. aus Leitfähigkeit oder osmotischen Druck- (Gefrierpunkts-, Siedepunkts- etc.)-messungen sich für die Konzentration c die Kenntnis des Dissociationsgrades α verschafft, so kann man nach der gegebenen Formel die „Dissociationskonstante" k berechnen und ist nunmehr im stande, mit Hilfe der umgeformten Gleichung in der Gestalt

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{k}{c} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

oder

$$\alpha = \frac{-k + \sqrt{k^2 + 4kc}}{2c},$$

oder unter Vernachlässigung von k^2 und k neben $\sqrt{k}$, was bei kleinem k erlaubt ist, annähernd

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{c}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3a)$$

den Dissociationsgrad bei anderen Konzentrationen (c-Werten) zu ermitteln. Die Prüfung dieser wichtigen, von Ostwald[1]) entdeckten Beziehung, dem sogenannten Verdünnungsgesetz der Elektrolyte, ist zuerst von van't Hoff und Reicher[2]) für eine Reihe von Säuren ausgeführt und ergab eine glänzende Bestätigung, die die Verfasser mit den Worten schliessen: „kein einziger Fall von gewöhnlicher Dissociation ist innerhalb so weiter Grenzen geprüft worden". Einige der mitgeteilten Zahlen sind in folgender Zusammenstellung aufgeführt:

Essigsäure $k = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$ (14°).

$v = \frac{1}{c} =$	0,994	2,02	15,9	18,1	1500	3010	7480	15 000
100α aus Leitfähigkeit Λ	0,40	0,61	1,66	1,78	14,7	20,5	30,1	40,8
100α aus k berechnet .	0,42	0,60	1,67	1,78	15,0	20,2	30.5	40,1

Monochloressigsäure $k = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$ (14°).

$v = \frac{1}{c} =$	20	205	408	2060	4080	10 100	20 700
100α aus Λ gefunden .	16,6	42,3	54,7	80,6	88,1	94,8	96,3
100α aus k berechnet .	16,3	43,0	54,3	80,1	88,0	94,4	97,1

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 36 (1888).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 777 (1888).

Gewöhnlich — und so ist Ostwald etwa zur selben Zeit bei seinem ungeheuren Beobachtungsmaterial über die organischen Karbonsäuren vorgegangen und die Methode ist in der Folgezeit üblich geblieben — wird die Beziehung des Massenwirkungsgesetzes in der Form geprüft, dass man nicht die beobachteten und berechneten Dissociationsgrade vergleicht, sondern prüft, ob der Ausdruck

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = k,$$

die charakteristische Dissociationskonstante, sich unabhängig von der Verdünnung des Elektrolyten ergibt. Da man in der Mehrzahl der Fälle den Dissociationsgrad α mit Hilfe der Leitfähigkeit erhält, d. h. aus dem Wert $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, so ist es praktisch, diesen Wert gleich in die Formel einzuführen, die somit die Form erhält:

$$\frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2}{1-\frac{\Lambda}{\Lambda_0}} \cdot c = k$$

oder

$$\frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} = k, \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

oder schliesslich, mittels der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa = \Lambda \cdot c$ ausgedrückt:

$$\frac{\varkappa^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 \cdot c - \varkappa)} = k.$$

Für den verhältnismässig häufigen Fall sehr schwach dissociierter Elektrolyte, in denen also der Dissociationsgrad α nur einen geringen Bruchteil (z. B. 1 % oder weniger) der Gesamtkonzentration ausmacht, kann man die allgemeine Formel noch in bequemer Weise vereinfachen, indem man nämlich $1 - \alpha$ wegen der Kleinheit von $\alpha = 1$ setzt, dann wird nämlich:

$$\alpha^2 \cdot c = k \quad \text{oder} \quad \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0^2} = k. \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Aus letzterer Gleichung ergibt sich für die Leitfähigkeitsänderung ein sehr einfaches Gesetz. Es ist nämlich, da Λ_0 für ein und denselben Elektrolyten, von der Konzentration unabhängig, konstant ist, einfach $\Lambda^2 = \frac{\text{Konst.}}{c}$ oder Λ umgekehrt proportional $\sqrt{c}$. Da schliess-

lich die Aequivalentleitfähigkeit $\Lambda = \frac{\varkappa}{c}$ ist, worin $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit bedeutet, so kann man durch Substitution dieses Wertes in die letzte Gleichung die Beziehung zwischen der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Konzentration des Elektrolyten so formulieren, dass

$$\varkappa^2 = \text{Konst} \,.\, c \quad \text{oder} \quad \varkappa = \text{Konst.} \,.\, \sqrt{c},$$

d. h. mit anderen Worten, dass die Leitfähigkeit einer Lösung bei wechselnder Konzentration der Wurzel dieser Konzentration proportional ist. Es wird also z. B. beim Verdünnen einer Lösung auf das vierfache Volumen ihre Leitfähigkeit nur auf die Hälfte abnehmen oder auf das zehnfache Volumen nur auf das 3,16-fache, wie sich dies etwa aus folgender kleiner Tabelle für die Essigsäure nach Messungen von Kohlrausch ergibt:

Essigsäure (18°).

c =	1,0	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0001
$\varkappa$ =	1,32	1,005	0,46	0,324	0,143	0,100	0,041	0,0285	0,0107
Λ =	1,32	2,01	4,60	6,48	14,3	20,0	41,0	57,0	107,0

Aus den genannten Messungen Ostwalds, die grösstenteils in der Zeitschr. physik. Chem. **3**, 170, 241, 369 (1889) mitgeteilt sind, sowie Bredigs[1]) seien folgende Zahlen wiedergegeben, in denen nach dem Gesagten $\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$ den Dissociationsgrad in Prozenten ausdrückt.

$v = \frac{1}{c}$	Essigsäure: $\Lambda_0 = 388$			Monochloressigsäure: $\Lambda_0 = 386$			Dichloressigsäure: $\Lambda_0 = 385$		
	Λ	$\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$	10^5 k	Λ	$\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$	10^5 k	Λ	$\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$	10^5 k
16	6,5	1,67	1,79	56,6	14,6	155	—	—	—
32	9,2	2,38	1,82	77,2	19,9	155	269,8	70,2	5170
64	12,9	3,33	1,79	103,2	26,7	152	309,9	80,5	5200
128	18,1	4,68	1,79	136,1	35,2	150	338,4	88,0	5040
256	25,4	6,56	1,80	174,8	45,2	146	359,2	93,4	5160
512	34,3	9,14	1,80	219,4	56,8	146	375,4	97,6	—
1024	49,0	12,66	1,77	265,7	68,7	147	383,8	99,7	—

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

$v = \frac{1}{c}$	Ammoniak: $\Lambda_0 = 253$			Methylamin: $\Lambda_0 = 240$			Piperidin: $\Lambda_0 = 216$		
	Λ	$\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$	$10^5\,k$	Λ	$\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$	$10^5\,k$	Λ	$\frac{100\,\Lambda}{\Lambda_0}$	$10^5\,k$
8	3,4	1,35	2,3	15,1	6,3	52	23,0	10,6	157
16	4,8	1,88	2,3	21,0	8,7	52	32,3	14,9	163
32	6,7	2,65	2,3	28,9	12,0	51	44,2	20,3	162
64	9,5	3,76	2,3	39,3	16,3	50	59,2	27,2	159
128	13,5	5,33	2,3	53,0	22,0	49	77,8	35,8	156
256	18,2	7,54	2,4	70,0	29,1	47	99,7	45,9	152

Dass die Messungen des Dissociationsgrades aus Gefrierpunktsbestimmungen zu denselben Ergebnissen führen, zeigt folgende Beobachtungsreihe: es bedeutet Δ die Gefrierpunktserniedrigung, 1,85 die Erniedrigung jedes Mols undissociierter Stoffe in Wasser.

Weinsäure (Abegg 1896).

c	$\frac{\Delta}{c}$	$i = \frac{\frac{\Delta}{1,85}}{c}$	$\alpha = i - 1$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$
0,00516	2,45°	1,32	0,32	0,35
0,0103	2,29	1,24	0,24	0,26
0,0154	2,24	1,21	0,21	0,22
0,0204	2,23	1,205	0,205	0,20
0,0254	2,18	1,18	0,18	0,18
0,0303	2,15	1,16	0,16	0,16
0,0353	2,08	1,12	0,12	0,15

Wie gross das Beobachtungsmaterial ist, an dem sich das Verdünnungsgesetz bewährt hat, oder mit anderen Worten, das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit zeigt, lehrt ein Ueberblick über die umfangreichen Tabellen, die in sehr übersichtlicher Weise in dem vortrefflichen Buch von Kohlrausch und Holborn[1]), „Leitvermögen der Elektrolyte", S. 176 bis 194 sich finden.

Von diesem Material besteht die überwiegende Zahl aus schwachen organischen Säuren und entstammt den Arbeiten Ostwalds und seiner

[1]) Teubner, Leipzig 1898.

Schüler[1]), unter denen besonders Walden zu nennen ist. Ein geringerer Teil repräsentiert die Messungen Bredigs[2]) an Basen, die insbesondere für die schwachen Aminbasen das Verdünnungsgesetz bestätigt haben.

Die Dissociationskonstante.

Dieses grosse Material lieferte natürlich nicht bloss eine Bestätigung der formalen mathematischen Beziehung zwischen Dissociationsgrad und Konzentration des Elektrolyten, sondern sie ermöglichte auch, aus der Grösse der Dissociationskonstanten wichtige chemische Aufschlüsse zu gewinnen, da diese Konstante ja einen Ausdruck für die chemische Natur der Stoffe bildet, insofern sie ihr Bestreben, in Ionen zu zerfallen, zahlenmässig angibt. Wenn man nicht die von Ostwald oben gegebene Form der Dissociationskonstante anwendet, sondern ihren reziproken Wert $\frac{1}{k}$, so würde dieser analog ein zahlenmässiger Ausdruck für das sein, was wir oben als die Atomaffinität bezeichnet haben, die zwischen den Ionen besteht, um undissociierte Molekeln aus ihnen zu produzieren.

Die physikalische Bedeutung der Konstanten k kann man mit Ostwald auch so ausdrücken, dass sie die Hälfte derjenigen Konzentration bezeichnet, bei der die verschiedenen Elektrolyte gerade genau den Dissociationsgrad $\frac{1}{2}$ besitzen, d. h. also, wenn wir z. B. die Konstante der Essigsäure (0,000018), der Chloressigsäure (0,00155), der Dichloressigsäure (0,051), und etwa der Malonsäure (0,00158) und der Maleinsäure (0,012) zum Vergleich herausgreifen, dass diese Säuren zu 50 % dissociiert sind in Lösungen, welche für Essigsäure die Konzentration 0,000036-, für Chloressigsäure 0,0031-, Dichloressigsäure 0,12-, Malonsäure 0,00316- und Maleinsäure 0,024-normal sind. Noch anschaulicher ist vielleicht die der Formel (3a) S. 173 entnommene Definition für $\sqrt{k}$, es ist nämlich $\sqrt{k}$ die in der 1-normalen Lösung des Elektrolyten vorhandene Ionenkonzentration. Da für die Wirkungsweise der Säuren die Konzentration des Wasserstoffions, für die Basen die des Hydroxylions massgebend ist, so ersieht man, einen wie grossen Wert für den Vergleich der chemischen Natur die Kenntnis dieser

[1]) Litteratur findet sich vollständig im genannten Werke von Kohlrausch und Holborn.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

Dissociationskonstante repräsentiert, und es war von vornherein zu erwarten, dass diese charakteristische Konstante in einer ausgeprägten Abhängigkeit zu der chemischen Konstitution dieser Stoffe stände. Dies hat sich auch in der That ergeben, und wir wollen wenigstens in groben Zügen uns über diese Beziehungen zwischen der chemischen Natur und der Dissociationskonstante orientieren und wollen hier zunächst eine kleine Zusammenstellung von den Dissociationskonstanten einiger interessanter Säuren folgen lassen.

Substitution von CH_3:

Ameisensäure HCOOH	$k = 127{,}0 \cdot 10^{-5}$	Isobuttersäure	$k = 1{,}45 \cdot 10^{-5}$
Essigsäure CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	Valeriansäure C_4H_9COOH	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
Propionsäure C_2H_5COOH	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Kapronsäure $C_5H_{11}COOH$	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$
Buttersäure C_3H_7COOH	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$		

Während die ersten Substitutionen deutliche, die allererste sogar 70fache Schwächung der Säure hervorbringen, sind die folgenden sogar bisweilen von kleinen Verstärkungen begleitet.

Substitution von Halogenen:

Essigsäure . . .	$10^5 \cdot k = 1{,}8$	Milchsäure	$k = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Chloressigsäure . .	155	Trichlormilchsäure . .	$46{,}0 \cdot 10^{-4}$
Dichloressigsäure .	5 100	Propionsäure	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
Trichloressigsäure .	ca. 120 000	β-Jodpropionsäure . .	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$
Bromessigsäure . .	138		
Cyanessigsäure . .	370	Benzoësäure	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$
Rhodanessigsäure .	260	m-Fluorbenzoësäure .	$14{,}0 \cdot 10^{-5}$

Hier sieht man, dass alle diese Substitutionen sehr bedeutende Verstärkungen bewirken und dass bei mehrfacher Substitution wiederum — wie allgemein — der erste Schritt der wirksamste ist; ferner dass die Nähe des Substituenten von grossem Einfluss ist, wie später noch besonders gezeigt wird.

Substitution von OH:

Essigsäure CH_3COOH	$10^5 \cdot k = 1{,}8$
Glykolsäure $CH_2OHCOOH$	15,0
Propionsäure CH_3CH_2COOH	1,3
Milchsäure $CH_3CH(OH)COOH$	14,0
β-Oxypropionsäure $CH_2(OH)CH_2COOH$ . . .	3,1
Benzoësäure C_6H_5COOH	6,0
Salicylsäure $C_6H_4(OH)COOH$ (1 : 2)	102,0
m-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$ (1 : 3) . .	8,7
p-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$ (1 : 4) . .	2,9

OH erhöht also die Dissociation der Säure, und zwar um so mehr, je näher es der COOH-Gruppe substituiert ist; das gleiche gilt von NO_2 und COOH:

Substitution von NO_2:

Benzoësäure	$10^5 . k =$ 6,0	Phenol	$k = 1{,}3 . 10^{-10}$
o-Nitrobenzoësäure .	620,0	o-Nitrophenol . . .	$4{,}2 . 10^{-8}$
m-Nitrobenzoësäure .	35,0	2,6-Dinitrophenol . .	$1{,}7 . 10^{-4}$
p-Nitrobenzoësäure .	40,0	Trinitrophenol . . .	wie Salzsäure!

Salicylsäure	$10^3 . k =$ 1,02
o-Nitrosalicylsäure	115,7
p-Nitrosalicylsäure	9,0

Substitution von COOH:

Essigsäure CH_3COOH	$10^5 . k =$ 1,8
Malonsäure $COOHCH_2COOH$	158,0
Propionsäure C_2H_5COOH	1,3
Bernsteinsäure $COOHC_2H_4COOH$ . .	6,6
Benzoësäure C_6H_5COOH	6,0
o-Phtalsäure $COOHC_6H_4COOH$ . . .	121,0
m-Phtalsäure $COOHC_6H_4COOH$ . . .	29,0

Substitution von NH_2

wirkt ungemein schwächend auf den Säurecharakter, so dass einerseits die sehr starken Sulfonsäuren, deren Konstanten aus später (s. S. 227) zu erwähnenden Gründen oberhalb der Messbarkeit liegen, durch die Substitution in ihren Bereich gelangen, andererseits die Säuren von der durchschnittlichen Stärke der obigen ganz erheblich geschwächt werden; eine Konstante lässt sich wegen ihrer amphoteren (sauren und basischen) Dissociationsfähigkeit aus Leitfähigkeitsmessungen nicht direkt gewinnen, doch haben Bredig und Winkelblech[1]) sowohl die Säure- wie Basendissociationskonstante (s. Tab. S. 183) kennen gelehrt.

Einfluss der Stellung der Substituenten.

Neben den im vorgehenden hierfür charakteristischen Beispielen sei noch die Reihe der Dikarbonsäuren angeführt:

Oxalsäure COOH . COOH	$10^5 . k =$ ca. 10000
Malonsäure COOH . CH_2 . COOH	158
Bernsteinsäure COOH . C_2H_4 . COOH . . .	6,65
Glutarsäure COOH . C_3H_6 . COOH	4,75
Adipinsäure COOH . C_4H_8 . COOH	3,7

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 546 (1901).

Pimelinsäure $COOH . C_5H_{10} . COOH$	$10^5 . k =$	3,6
Korksäure $COOH . C_6H_{12} . COOH$		2,6
Sebacinsäure $COOH . C_8H_{16} . COOH$		2,3
Methylmalonsäure $COOH . CH(CH_3) . COOH$ . . .		87
Brenzweinsäure $COOH . C_2H_3(CH_3) . COOH$ . . .		8,6
Fumarsäure $\begin{matrix} COOH . CH \\ \| \\ CH . COOH \end{matrix}$	$10^3 . k =$	0,93
Maleinsäure $\begin{matrix} CH . COOH \\ \| \\ CH . COOH \end{matrix}$		11,70

Hier tritt als wesentlichstes Verhältnis die Entfernung der beiden COOH-Gruppen voneinander in Geltung: je mehr C-Atome zwischen sie treten, um so schwächer wird die Säure — wiederum sind die ersten Schritte in diesem Sinne die weitaus wirksamsten, bei Erreichung gewisser Entfernungen macht ein weiterer Zuwachs des Abstandes immer weniger Eindruck. Beim Vergleich von Fumar- und Maleinsäure, auf die sofort zurückzukommen sein wird, tritt die Wirkung der Nähe beider Karboxylgruppen besonders deutlich hervor.

Für die Produktion von $H^{\cdot}$-Ionen ist bei organischen Verbindungen offenbar eine Bedingung, dass H an O gebunden ist. Die Alkohole zeigen daher eine deutliche, wenn auch äusserst geringe Säurefunktion (in den Alkoholaten). Eine andere wichtige Bedingung ist die Nähe von Karbonylgruppen, welche z. B. im Malonsäureester, Acetessigester und auch im Acetylaceton die Wasserstoffe der ihnen benachbarten CH_2-Gruppen zur Dissociation und Salzbildung befähigt [1]). Die Karboxylverbindungen verdanken ihre besonders ausgesprochene Säureeigenschaft zweifellos dem Zusammentreffen beider Bedingungen. Die Dissociation ist in den Vertretern der ersteren beiden Verbindungsgruppen physikalisch kaum nachweisbar, daher auch die Zersetzung ihrer Salze durch Wasser (s. Hydrolyse S. 197) fast vollständig.

Alle Substituenten wirken bei Basen gerade umgekehrt wie bei den Säuren; insbesondere wirken schwächend auf den basischen Charakter die Halogene, Karboxyl und NO_2, worüber in einer ausführlichen Untersuchung von Bredig [2]) näheres zu finden ist.

Wegen des grossen Einflusses der Konstitution ist eine quantitative Feststellung der Substitutionseffekte bisher nicht möglich gewesen.

Besondere Erwähnung verdient eine Erscheinung, die ebenfalls Ostwald kennen und verstehen gelehrt hat; das ist das Dissociationsverhalten der zweibasischen organischen Säuren. Da diese zwei

[1]) Vgl. Ehrenfeld, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**. Mai oder Juni 1903.
[2]) Ibid. **13**, 289 (1894).

COOH-Gruppen enthalten, so ist offenbar die Möglichkeit vorhanden, dass an diesen beiden eine Wasserstoffionendissociation erfolgt, um so mehr, als wir ja eben gesehen haben, dass das Vorhandensein einer zweiten Karboxylgruppe in der Molekel die Dissociationstendenz der ersten beträchtlich erhöht. Nun zeigt sich aber auffälligerweise, wie die Berechenbarkeit einer Konstanten nach der Formel (3): $\frac{\alpha^2 \cdot c}{(1-\alpha)} = k$, die ja nur für binäre (in zwei Ionen zerfallende) Elektrolyte gilt, dass dies nicht der Fall ist. Denn wenn beide Karboxylgruppen H'-Ionen abspalteten, so würde ja eine solche Säure ternär dissocieren, also einer anderen Dissociationsformel gehorchen müssen. Man wird deshalb zu der Anschauung gedrängt, dass die Dissociation an dem zweiten Karboxyl ganz erheblich schwerer erfolgt, als an dem ersten, somit ein Einfluss vorhanden sein muss derart, dass die erste Stufe der Dissociation das Eintreten der zweiten Stufe verhindert. Dass eine zweite Stufe überhaupt auftritt, lässt sich daran erkennen, dass im allgemeinen die Gültigkeit der binären Dissociationsformel aufhört, wenn der Dissociationsgrad der ersten Stufe etwa den Betrag $^1/_2$ erreicht hat, denn hier hört die Konstanz des Ausdrucks $\frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$ auf (vgl. Tab. a. f. S.). Die physikalische Bedeutung dieser Erscheinung findet Ostwald nun darin, dass das Vorhandensein einer negativen Ladung auf einem einwertigen Säureanion aus elektrostatischen Gründen die Placierung einer zweiten negativen Ionenladung erschwert, die durch Dissociation an dem zweiten Karboxyl aufgenommen werden müsste, denn gleichnamige Ladungen stossen sich ja ab. Eine Konsequenz dieser Anschauung lässt sich an der Erfahrung prüfen: es müsste nämlich die gegenseitige räumliche Entfernung der beiden Karboxylgruppen in der Molekel für das Eintreten der zweiten Dissociationsstufe von Einfluss sein, denn die elektrostatische Wechselwirkung muss sich offenbar steigern, je näher einander die Karboxyle stehen, an denen die negativen Ladungen haften. Und diese Voraussicht, dass nämlich bei zweibasischen Säuren, deren Konstitution eine grosse Nähe der beiden Karboxyle bedingt, die zweite Dissociation erheblich schwerer erfolgt als bei solchen Säuren, wo die beiden Karboxyle einander ferner gerückt sind, bewährt sich vollkommen. In der nachfolgenden Zusammenstellung werden die nach dem Verdünnungsgesetz binärer Dissociation berechneten Konstanten k für verschiedene zweibasische Säuren aufgeführt. Von einer durch † markierten Verdünnung an steigen die binären Konstanten und zeigen damit den Eintritt des zweiten ternären

Dissociationsstadiums an. Unter α sind die beiden Dissociationsgrade angegeben, zwischen denen die ternäre Dissociation einsetzt. Die markantesten Belege für den Einfluss der gegenseitigen Entfernung beider Karboxyle bilden Fumar- und Maleinsäure und die Phtalsäuren mit benachbarter Stellung der beiden COOH-Gruppen.

Wie man sieht, tritt bei grosser Nähe der beiden COOH-Gruppen trotz weitgehender primärer Dissociation die sekundäre sehr spät (α-Nitrophtalsäure) oder gar nicht (Maleinsäure) ein, während sie sonst bei α = ca. 0,5 beginnt.

Zweite Dissociation der zweibasischen Säuren.
(Ostwald 1889.)

$\frac{1}{c} = v =$	16	32	64	128	256	512	1024	2048	
					k =				α
Malonsäure: $CH_2(COOH)_2$	1,59	1,59	1,58	1,57	1,57†	1,62	1,68	$1{,}87 \times 10^{-3}$	0,46–0,58
Tartronsäure: $CH(OH)(COOH)_2$	—	1,07	1,07	1,07	1,07†	1,10	1,22	$1{,}55 \times 10^{-3}$	0,40–0,52
Aepfelsäure: $C_2H_3(OH)(COOH)_2$	—	—	3,99	3,99	4,01	4,00	4,02†	$4{,}32 \times 10^{-4}$	0,47–0,60
Weinsäure: $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	9,6	9,8	9,8	9,9 †	10,3	10,9	12,7	$17{,}9 \times 10^{-4}$	0,30–0,40
o-Phtalsäure: $C_6H_5(COOH)_2$	—	—	1,21	1,21	1,20	1,20	1,22†	$1{,}31 \times 10^{-3}$	0,66–0,78
m-Phtalsäure: $C_6H_4(COOH)_2$	—	—	—	—	—	2,87	2,88†	$3{,}03 \times 10^{-4}$	0,42–0,54
α-Nitrophtalsäure: $C_6H_3NO_2(COOH)_2$	1,22	1,27	1,22	1,22	1,25†	1,44	—	$\times 10^{-2}$	0,80–0,89
Maleinsäure: $C_2H_2(COOH)_2$	—	1,3	1,2	1,16	1,14	1,15	1,17	$\times 10^{-2}$	$> 0{,}93$
Fumarsäure: $COOH.C_2H_2.COOH$	—	9,3	9,4	9,5	9,7 †	9,9	11,0	$14{,}0 \times 10^{-4}$	0,40–0,50

Von besonderem Interesse sind die schon früher erwähnten extrem schwachen Elektrolyte, von denen eine Zusammenstellung hier wiedergegeben sei [1]) (gültig für 25 °):

[1]) Nach Walker und Cormack, Journ. chem. Soc. **77**, 5 (1900); Zeitschr. physik. Chem. **22**, 137 (1900). — Walker, ibid. **4**, 332 (1889) und **32**, 137 (1900). — Bredig, ibid. **13**, 322 (1894). — Winkelblech, ibid. **36**, 587 (1901). — Löwenherz, ibid. **25**, 385 (1898). — Morse, ibid. **41**, 709 (1902). — Bader, ibid. **6**, 289 (1890). — Walker und Wood, Proc. Chem. Soc. **19**, 67 (1903).

Extrem schwache Elektrolyte.

Säuren:

m-Amidobenzoesäure $H^{\cdot}$, $C_6H_4(NH_2)COO'$	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	
Kohlensäure $H^{\cdot}$, HCO_3'	$3{,}04 \cdot 10^{-7}$	
p-Nitrophenol $H^{\cdot}$, $C_6H_4(NO_2)O'$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	
Schwefelwasserstoff $H^{\cdot}$, SH'	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	
Borsäure $H^{\cdot}$, H_2BO_3'	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	
Cyanwasserstoff $H^{\cdot}$, CN'	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	
Alanin $H^{\cdot}$, $C_2H_5(NH_2)COO'$	$9{,}0 \cdot 10^{-10}$	
Phenol $H^{\cdot}$, C_6H_5O'	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	
Wasser (25°) $H^{\cdot}$, OH'	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$	(Ionenprodukt)

Basen:

ψ-Cumidin OH', $C_6H_2(CH_3)_3NH_3^{\cdot}$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	
p-Toluidin OH', $C_7H_7NH_3^{\cdot}$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	
Anilin OH', $C_6H_5NH_3^{\cdot}$	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	
m-Amidobenzoesäure OH', $C_6H_4(COOH)NH_3^{\cdot}$	$1{,}9 \cdot 10^{-11}$	
m-Nitranilin OH', $C_6H_4(NO_2)NH_3^{\cdot}$	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$	
Alanin OH', $C_2H_5(COOH)NH_3^{\cdot}$	$3{,}8 \cdot 10^{-12}$	
Thiazol OH', $C_3H_3SNH^{\cdot}$	$3{,}3 \cdot 10^{-12}$	
Glykokoll OH', $CH_2(CO_2H)NH_3^{\cdot}$	$2{,}9 \cdot 10^{-12}$	
Asparagin OH', $C_2H_3(CO_2H)(CONH_2)NH_3^{\cdot}$	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	
p-Nitranilin OH', $C_6H_4(NO)_2NH_3^{\cdot}$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	
Thiohydantoin OH', $C_3H_5N_2SO^{\cdot}$	$9{,}5 \cdot 10^{-13}$	
Asparaginsäure OH', $C_2H_3(CO_2H)_2NH_3^{\cdot}$	$8{,}7 \cdot 10^{-13}$	
Betain OH', $CH_2(CO_2H)N(CH_3)_3^{\cdot}$	$7{,}6 \cdot 10^{-13}$	
Acetoxim OH', $(CH_3)_2CNHOH^{\cdot}$	$6{,}1 \cdot 10^{-13}$ (25°);	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$ (40°)
Harnstoff OH', $CON_2H_5^{\cdot}$	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$ (25°);	$3{,}7 \cdot 10^{-14}$ (40°)
o-Nitranilin OH', $C_6H_4(NO_2)NH_3^{\cdot}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	
Wasser (25°) OH', $H^{\cdot}$	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$	(Ionenprodukt)
Acetamid OH', $CH_3CONH_3^{\cdot}$	$3{,}0 \cdot 10^{-15}$ (25°);	$3{,}3 \cdot 10^{-14}$ (40°)
Propionitril OH', $C_2H_5CNH^{\cdot}$	$1{,}8 \cdot 10^{-15}$	
Schwefelharnstoff OH', $CSN_2H_5^{\cdot}$	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$	

Salze:

Quecksilberchlorid $HgCl_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
Quecksilberbromid $HgBr_2$	$2 \cdot 10^{-18}$
Quecksilberjodid HgJ_2	$1 \cdot 10^{-25}$

Darunter ist von besonderer Wichtigkeit die Dissociation des reinen Wassers in die Ionen $H^{\cdot}$ und OH'. Diese Konstante beträgt bei Zimmertemperatur etwa 10^{-14}, d. h. das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration besitzt den genannten Wert oder im reinen Wasser ist jede dieser Ionenarten in der Konzentration 10^{-7} vorhanden, also das reine Wasser ist an Wasserstoff- und Hydroxylionen je ein zehnmilliontel normal [1]).

[1]) Die Konstante 10^{-14} ist im eigentlichen Sinne keine Dissociationskonstante, sondern repräsentiert nur das Ionenprodukt, also $(H^{\cdot}) \cdot (OH')$ oder $k \cdot (H_2O)$; da

Die Ermittlung dieses Wertes ist auf vier vollkommen unabhängigen Wegen erfolgt und hat ausgezeichnete Uebereinstimmung ergeben. Einmal nämlich ist von Kohlrausch und Heydweiller[1]) die Leitfähigkeit eines nach Möglichkeit gereinigten Wassers bestimmt worden, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Leitfähigkeit des gewöhnlichen destillierten Wassers zum allergrössten Betrage von aus der Atmosphäre oder den Gefässwänden gelösten Stoffen herrührt, wie Kohlensäure, Ammoniaksalze, Glas etc. Es gelang durch vielfache Destillation, im Vakuum in besonders vorbereiteten Gefässen aus schwerlöslichem Glase eine Leitfähigkeit von

$$\varkappa = 0{,}04 \cdot 10^{-6} \ (18^0)$$

zu erreichen, woraus sich unter Berücksichtigung der Beweglichkeiten für die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' die genannte Ionenkonzentration ergibt; denn 1 Mol $H^{\cdot}$- + OH'-Ionen in 1 cm^3 würde (s. S. 168) die Leitfähigkeit $318 + 174 = 492$ verursachen, daher sind nur $\frac{0{,}04 \cdot 10^{-6}}{492}$ Mol Ionen in 1 $cm^3 = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ Mol im Liter.

Ein zweiter, viel weniger Präzision erfordernder Weg, nämlich die Messung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteter Wasserstoffelektroden, von denen die eine in Säure, die andere in eine Lauge von bekannter $H^{\cdot}$- resp. OH'-Konzentration taucht, ist von Ostwald eingeschlagen, indem man diese galvanische Kombination als eine Konzentrationskette für Wasserstoffionen auffassen kann, deren Kraft gemäss der Nernstschen Theorie zur Ermittlung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in der verwendeten Hydroxydlösung dient, und damit in dieser Hydroxydlösung das Produkt von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentrationen berechnen lässt, welches die Dissociationskonstante des Wassers darstellt. Sie ergab sich ebenso, wie oben. (Wir werden erst im folgenden kennen lernen, wie in solchen Fällen wie hier, wo die Konzentration der beiden Ionen sehr verschieden ist, das Massenwirkungsgesetz zur Anwendung kommt.)

Ein dritter Weg, der zum gleichen Resultate führte, war die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern durch Wasser,

---

aber einerseits die Konzentration der Molekeln H_2O im Wasser (wegen Polymerisation) unbekannt ist, andererseits in allen einigermassen verdünnten Lösungen praktisch nicht variiert, so ist es zwecklos, für die Ionengleichgewichte, an denen das Wasser sich beteiligt, eine andere Konstante als das Ionenprodukt, also $k \cdot (H_2O)$ einzuführen, die wir im folgenden stets als k_w oder die „Wasserkonstante" bezeichnen wollen.

[1]) Wied. Ann. **53**, 209; Zeitschr. physik. Chem. **14**, 317 (1894).

wie sie von Wijs nach einer Theorie van't Hoffs[1]) ausgeführt worden ist.

Schliesslich hat auf Arrhenius' Veranlassung Shields[2]) die Hydrolyse von Salzen studiert, und wie wir später noch zu betrachten haben werden, lässt sich hieraus die Dissociationskonstante des Wassers berechnen und findet sich ebenfalls wie oben angegeben.

Hier sei nun zunächst eine Folgerung dieser ausserordentlich geringen Wasserdissociation von hervorragendem chemischen Interesse erörtert, nämlich der Vorgang der Neutralisation von Säuren mit Basen. Die geringe Dissociation des Wassers ist nämlich nichts anderes als der Ausdruck der Thatsache, dass H·- und OH′-Ionen eine sehr starke Affinität zu einander besitzen und sich deshalb so weitgehend zu undissociiertem Wasser verbinden, dass nur noch die mehrfach erwähnte ausserordentlich kleine Zahl von H·- und OH′-Ionen zurückbleibt. Begegnen sich also in irgend einer Lösung diese Ionen in beliebig höheren Konzentrationen, so können sie nicht miteinander im Gleichgewicht sein, sondern müssen so lange zu undissociiertem Wasser zusammentreten, bis das Produkt ihrer übrig bleibenden Konzentrationen den Betrag 10^{-14} erreicht. Wenn man also äquivalente Lösungen von H·-Ionen (Säuren) und OH′-Ionen (Laugen) miteinander vermischt, so wird, abgesehen von etwaigen weiteren Reaktionen, vor allen Dingen die Zusammenlagerung ihrer H·- und OH′-Ionen zu undissociiertem Wasser erfolgen. Ob die Anionen der Säure und die Kationen der Lauge noch weitere chemische Reaktionen miteinander vollziehen, ist natürlich eine besondere Frage, die aber für gewöhnliche Fälle zu verneinen ist, da wir oben bereits erwähnt haben, dass die Salze, welche ja durch die Kombination dieser beiden Ionenarten entstehen müssten, in der grossen Mehrzahl stark dissociiert sind, d. h. also aus Ionen bestehen, so dass diese Ionen keine Veranlassung finden, wesentliche Quantitäten undissociierter Salze zu bilden. Wir sehen so, dass der wesentliche Vorgang beim Zusammenbringen von Säuren und Basen in der Bildung undissociierten Wassers durch ihre H·- und OH′-Ionen besteht. Eine Folge dieser Anschauung ist schon ausserordentlich lange bekannt, seit den Untersuchungen des russischen Thermochemikers Hess[3]), der die ungemein auffällige und für damalige Zeit geradezu unbegreifliche Entdeckung machte, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation beliebiger Arten gelöster Säuren

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 514 (1893).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 167 (1893).
[3]) Ostwalds Klassiker Nr. 9, 1839—1842.

und Basen in äquivalenten Verhältnissen stets den gleichen Wert von 13700 cal. pro Grammäquivalent dieser Stoffe betrug. Auf Grund der Dissociationstheorie hätte man diese Thatsache voraussagen können, denn bei allen diesen Neutralisationsvorgängen vollzieht sich ja nichts anderes als die Reaktion

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O,$$

die wir als Resultat erhalten, wenn wir in der Gleichung z. B.:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

die Ionenspaltung der beteiligten Stoffe berücksichtigen; dann müssen wir nämlich schreiben:

$$K^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = K^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

und wenn wir hierin die auf der linken und rechten Seite unveränderten Stoffe, nämlich die Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' fortlassen, so kommen wir, wie man sieht, zu der obigen einfachen Gleichung $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ für den Neutralisationsvorgang. Eine Prüfung der Frage, ob dieser Wärmetönung wirklich die Bedeutung einer Dissociationswärme des Wassers zukommt, als welche sie sich nach der einfachen Neutralisationsgleichung ja darstellt, hat sich nun auch auf einem anderen Wege erbringen lassen, nämlich durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Wasserdissociation α von der Temperatur T, welche aus thermodynamischen Gründen mit der Dissociationswärme W in der folgenden mathematischen Beziehung steht (S. 239):

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT} = \frac{W}{2RT^2}.$$

Von Kohlrausch und Heydweiller ist diese Veränderlichkeit der Wasserdissociation mit der Temperatur an der Leitfähigkeit des reinen Wassers experimentell geprüft worden, und die daraus nach der, eben genannten van't Hoffschen Formel zu berechnende Dissociationswärme fand sich in der That in vollkommener Uebereinstimmung mit der von Hess und Thomsen gefundenen Neutralisationswärme. (In Wirklichkeit wurde, was ja prinzipiell gleichbedeutend ist, umgekehrt unter Voraussetzung dessen, dass die Neutralisationswärme wirklich die Dissociationswärme des Wassers darstellt, die Veränderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur nach der van't Hoffschen Gleichung berechnet.)

Auch eine andere thermochemische Erfahrung von Hess wird in eleganter Weise durch die Dissociationstheorie erklärt, nämlich die Thermoneutralität von Salzlösungen, d. h. die Thatsache, dass einiger-

massen verdünnte Salzlösungen beim Vermischen miteinander keine Wärmetönung, d. h. Merkmale von Reaktion, zeigen, trotzdem ja nach alter Anschauung bei diesem Vorgang der Vermischung zum mindesten partiell eine Wechselzersetzung der beiden Salze unter Bildung neuer Salze sich abspielen müsste. Nach der Dissociationstheorie sind jedoch die Ionen vor wie nach der Vermischung zum grössten Teil unverbunden, es tritt also gar keine Reaktion ein; denn es wäre offenbar extrem unwahrscheinlich, dass die sich abspielenden Reaktionen in ihren Wärmetönungen sich genau und in allen diesen verschiedenen Fällen zu Null kompensierten.

Gleichgewichte zwischen mehreren Elektrolyten.

Die Verdünnungsformel für die binären Elektrolyte in der oben gegebenen Form $\frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} = \text{konst.}$ gilt offenbar nur unter der Voraussetzung, dass die beiden Ionen des Elektrolyten in äquivalenten Mengen vorhanden sind, was so lange notwendig richtig ist, wie kein zweiter Elektrolyt mit ihm in gemeinsamer Lösung sich befindet. Es ist aber häufig der Fall, dass man zwei Elektrolyte in der Lösung hat, die eines ihrer Ionen gemeinsam haben, wie z. B. zwei Säuren oder zwei Basen, deren jede $H^{\cdot}$- resp. OH'-Ionen bilden, oder Natriumacetat und Essigsäure oder Salmiak und Ammoniak, bei denen im ersten Falle das Essigsäureanion, im zweiten das Ammoniumkation die gemeinsamen Ionen darstellen. Ebenso wie nun die Gasdissociation, etwa des PCl_5, durch Zusatz von Chlor oder PCl_3 beeinflusst wird, ebenso muss auch der Zusatz eines „gleichionigen" Elektrolyten die Dissociation eines Lösungsgenossen beeinflussen, und zwar ergibt das Massenwirkungsgesetz ebenso wie oben auch hier die quantitative Beziehung. Sind nämlich die beiden Elektrolyte binär und seien die Konstanten k_1 resp. k_2 diejenigen, welche das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem undissociierten Anteil der Elektrolyte 1 und 2 regeln, so muss auch in der gemeinsamen Lösung für jeden der Elektrolyte die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\text{Produkt der Ionenkonzentrationen}}{\text{Konzentration des undissocierten Anteils}} = k$$

erfüllt sein.

Bezeichnen wir mit c_1 resp. c_2 die Gesamtkonzentrationen der beiden Elektrolyte, mit α_1 resp. α_2 ihre Dissociationsgrade, so ist die Konzentration der ungleichen Ionen, also derjenigen, die nur von je

einem der Elektrolyte produziert werden $= \alpha_1 \cdot c_1$ resp. $\alpha_2 \cdot c_2$. Während sich die Konzentration des gemeinsamen Ions zusammensetzt aus den Mengen, die aus jedem der beiden Elektrolyte entstanden sind, d. h. also dargestellt wird durch den Ausdruck

$$\alpha_1 \cdot c_1 + \alpha_2 \cdot c_2.$$

In der gemeinsamen Lösung gelten demnach die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= \frac{\alpha_1 \cdot c_1 \cdot (\alpha_1 \cdot c_1 + \alpha_2 \cdot c_2)}{(1 - \alpha_1) \cdot c_1} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2) \\ \text{und} \\ k_2 &= \frac{\alpha_2 \cdot c_2 \cdot (\alpha_1 \cdot c_1 + \alpha_2 \cdot c_2)}{(1 - \alpha_2) \cdot c_2} = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die wichtigste Anwendung dieser Doppelformel hat Arrhenius in seiner Theorie der isohydrischen Lösungen[1]) gemacht, die besagt, dass beim Vermischen der Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion dann keine Aenderung der beiderseitigen Dissociationsgrade eintritt, wenn die Konzentrationen der gemeinsamen Ionen vor der Vermischung in beiden Lösungen gleich sind.

Die Richtigkeit dieses Satzes leuchtet sofort ein, wenn man sich folgendes Beispiel überlegt:

Angenommen wir haben eine schwache Säure HA bei irgend einer Konzentration c, so gilt für sie

$$k_1 = \frac{(H^{\cdot})(A')}{(HA)};$$

verdünnen wir nun diese Säure HA durch Hinzufügen einer solchen Lösung einer zweiten, in der die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ebenso gross ist wie in HA oder, wie Arrhenius dies bezeichnet, von einer Säure von isohydrischer Konzentration, so wird dadurch eine Konzentrationsänderung auf die $H^{\cdot}$-Ionen nicht ausgeübt, dagegen werden die Anionen A' sowohl, wie die undissociierten Molekeln HA, und zwar im gleichen Masse verdünnt. Der Effekt dieser Verdünnung fällt also aus dem Ausdruck

$$(H^{\cdot}) - \frac{(A')}{(HA)} = k_1$$

heraus, oder es bleibt in solchem Fall der Dissociationszustand unverändert und unabhängig von dem Mischungsverhältnis bestehen; denn bei gleichbleibender $H^{\cdot}$-Konzentration ist für das $H^{\cdot}$, A'-Gleichgewicht ja lediglich erforderlich, dass das Konzentrationsverhältnis

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 284 (1888).

von Anion zu Undissociiertem so gewahrt bleibt, wie es in der reinen Lösung der Säure ist.

Wir können uns nun offenbar jedes beliebige Gemisch zweier Säuren aus solchen Mengen der beiden reinen Säurelösungen zusammengesetzt denken, die miteinander isohydrisch sind, und können diese isohydrischen Konzentrationen durch folgende Ueberlegung auffinden:

Sei im Gemisch die Konzentration c_1 die der Säure HA_1, c_2 die von HA_2, und $(H^{\cdot})$ die durch Leitfähigkeit, Katalyse, Inversion oder sonstwie ermittelte gesamte $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, endlich α_1 und α_2 die resp. Dissociationsgrade, so ist:

$$k_1 = \frac{(H^{\cdot})(A'_1)}{(HA_1)} \qquad k_2 = \frac{(H^{\cdot})(A'_2)}{(HA_2)}$$

$$= (H^{\cdot})\frac{\alpha_1 c_1}{(1-\alpha_1)c_1} = (H^{\cdot})\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}, \qquad = (H^{\cdot})\frac{\alpha_2 c_2}{(1-\alpha_2)c_2} = (H^{\cdot})\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2},$$

hieraus folgt:

$$\frac{1}{\alpha_1} = 1 + \frac{(H^{\cdot})}{k_1}. \qquad \frac{1}{\alpha_2} = 1 + \frac{(H^{\cdot})}{k_2}.$$

Die gesuchten Konzentrationen x_1 und x_2 der reinen Lösungen sind dann dadurch definiert, dass in ihnen die Dissociationsgrade ebenfalls α_1 und α_2 betragen, also aus den Beziehungen:

$$k_1 = \frac{\alpha_1^2 x_1}{1-\alpha_1} \qquad k_2 = \frac{\alpha_2^2 x_2}{1-\alpha_2}$$

$$x_1 = k_1 \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1^2} \qquad x_2 = k_2 \frac{1-\alpha_2}{\alpha_2^2}$$

oder durch Substitution von α_1 resp. α_2 mittels der oben gefundenen Werte für k_1 resp. k_2:

$$x_1 = (H^{\cdot})\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \cdot \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1^2} = (H^{\cdot})\frac{1}{\alpha_1} \quad \text{und ebenso:} \quad x_2 = (H^{\cdot})\frac{1}{\alpha_2}$$

oder durch Ersatz von α mittels k:

$$x_1 = (H^{\cdot})\left(1 + \frac{(H^{\cdot})}{k_1}\right) = (H^{\cdot}) + \frac{(H^{\cdot})^2}{k_1} \quad \text{und} \quad x_2 = (H^{\cdot}) + \frac{(H^{\cdot})^2}{k_2},$$

wofür bei kleinen k-Werten meistens die Annäherungen genügen:

$$x_1 = \frac{(H^{\cdot})^2}{k_1} \qquad \text{und} \qquad x_2 = \frac{(H^{\cdot})^2}{k_2},$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_2}{k_1}. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Zwei Säuren beeinflussen also ihren Dissociationszustand beim Vermischen nicht, wenn ihre Konzentrationen (nahezu) umgekehrt proportional ihren Dissociationskonstanten sind, oder das Verhältnis ihrer Konzentrationen gleich dem reciproken Verhältnis ihrer Dissociationskonstanten ist. Hat man also etwa 1 l einer Mischung, die je $\frac{1}{10}$ Mol Essigsäure ($k_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) und Glykolsäure ($k_2 = 15 \cdot 10^{-5}$) enthält, so kann man diesen Liter ohne Dissociationsbeeinflussung aus Essigsäure- und Glykolsäurelösungen herstellen, deren Konzentrationen im Verhältnis $x_1 : x_2 = 15 : 1{,}8 = 8{,}3 : 1$ stehen und hat von diesen Lösungen je so viel zu nehmen, dass im Liter der Mischung je $\frac{1}{10}$ Mol der beiden Säuren vorhanden ist; daher muss man im genannten Fall 8,3mal so viel Volume Glykolsäure als Essigsäure von isohydrischer Konzentration miteinander (zu 9,3 Volumen) vermischen und hat die Konzentration so zu wählen, dass die verlangte absolute Menge der Säuren darin enthalten ist. Für das gewählte Beispiel wäre dies also erfüllt, wenn in $\frac{8{,}3}{9{,}3}$ Liter $\frac{1}{10}$ Mol Glykolsäure vorhanden, d. h. diese Säure $\frac{9{,}3}{8{,}3} = 0{,}112$-normal wäre, die Essigsäure aber in $\frac{1}{9{,}3}$ Liter $\frac{1}{10}$ Mol enthielte, also die Normalität 1,07 besässe.

Die Kenntnis der isohydrischen Konzentrationen ist deshalb wichtig, weil sich aus ihren Leitfähigkeiten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ und dem Mischungsvolumverhältnis V_1 und V_2 einfach additiv (nach der Regel de Tri) die Leitfähigkeit $\varkappa$ der Mischung berechnen lässt zu

$$\varkappa = \frac{\varkappa_1 \cdot V_1 + \varkappa_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

oder, wie Arrhenius dies ausdrückt: wenn zwei Säuren sich in einer gemeinsamen Lösung befinden, so lässt sich das Leitvermögen berechnen, indem man unter der Annahme, die Säuren teilen sich in das Lösungswasser im umgekehrten Verhältnis ihrer Dissociationskonstanten, nach den hieraus resultierenden Konzentrationen die für jede sich ergebende Leitfähigkeit in Rechnung setzt. Die Uebereinstimmung dieses Satzes mit der Erfahrung ist ausser von Arrhenius noch von Wakeman[1]) experimentell bewiesen worden, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass im Falle eines Säuregemisches der aus der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 159 (1894).

Leitfähigkeit abzuleitende Ausdruck $\frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$ nicht, wie bei reinen Säuren, konstant ist, sondern mit c variiert, so dass das Studium des Leitvermögens ein wertvolles Kriterium für die Reinheit solcher Elektrolyte abgibt.

Um zu ermessen, wie stark durch die Gegenwart einer zweiten Säure der Dissociationsgrad α_1 der ersten Säure unter den Betrag β_1 der reinen Lösung von gleicher Konzentration herabgedrückt wird, kombinieren wir unsere beiden Formeln (6) S. 188 zu dem Ausdruck:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)}}{\frac{\alpha_2}{(1-\alpha_2)}},$$

worin wir bei schwachen Elektrolyten $1 - \alpha_1 = 1 - \alpha_2 = 1$ setzen dürfen, um zu den handlichen, aber doch guten Annäherungsformeln zu gelangen:

$$\alpha_1 = \frac{k_1}{k_2} \cdot \alpha_2 \qquad \text{oder} \qquad \alpha_2 = \frac{k_2}{k_1} \cdot \alpha_1. \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Interessieren wir uns nun für die Säure 1, so benutzen wir die Ausdrücke des Massenwirkungsgesetzes, einerseits für die reine, andererseits für die gemischte Säure 1:

$$k_1 = \frac{\beta_1^2 \cdot c_1}{1-\beta_1} = \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}(\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2) = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1}\left(c_1 + \frac{k_2}{k_1} c_2\right)$$

$$= \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1}{1-\alpha_1}\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\frac{c_2}{c_1}\right).$$

Für Annäherungszwecke wiederum $1 - \alpha_1 = 1 - \beta_1 = 1$ setzend erhalten wir also:

$$\beta_1^2 c_1 = \alpha_1^2 \cdot c_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}\right)$$

oder

$$\frac{\beta_1}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

In diesem Verhältnis ist also der Dissociationsgrad der Säure 1 bei der Konzentration c_1 herabgedrückt durch Zusatz von c_2 Mol pro Liter einer Säure mit der Dissociationskonstante k_2; und für letztere Säure gilt die analoge Formel mit vertauschten Indices.

Um uns über die Beträge zu orientieren, betrachten wir das Beispiel einer Mischung von 1 Mol Essigsäure ($k_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) und 1 Mol Cyanessigsäure ($k_2 = 370 \cdot 10^{-5}$) im Liter:

In der reinen Essigsäure würde $\beta_1 = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 0{,}00425$ sein; da $\frac{k_2}{k_1} = 205$ beträgt und $\frac{c_2}{c_1} = 1$, so wird

$$\beta_1 : \alpha_1 = \sqrt{1 + 205} = 14{,}4;$$

der Dissociationsgrad wird also auf den $14{,}4^{\text{ten}}$ Teil oder von 0,00425 auf 0,0003 resp. von 0,4% auf 0,03% vermindert.

Allgemein kann man der Formel entnehmen, dass die Verminderung von β_1 um so grösser ist, je stärker die zugesetzte Säure (k_2) und je höher ihre Konzentration (c_2) ist.

Um nun auch die Rückwirkung der Essigsäure auf die Dissociation der Cyanessigsäure kennen zu lernen, brauchen wir den analogen Ausdruck

$$\beta_2 : \alpha_2 = \sqrt{1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{c_1}{c_2}}; \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

wie man sieht, wird hier der Ausdruck unter der Wurzel gleich $1 + \frac{1}{205} = 1{,}0049$ (statt wie vorhin 206!), oder der Dissociationsrückgang $\frac{\beta_2}{\alpha_2}$ wird hier nur etwa 0,25% (statt wie vorhin 1440%!) betragen; den allgemeinen Vergleich ergibt die Formel:

$$\frac{\beta_1 : \alpha_1}{\beta_2 : \alpha_2} = \sqrt{\frac{1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{c_2}{c_1}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{c_1}{c_2}}} = \sqrt{\frac{k_2 c_2}{k_1 c_1}}.$$

Das allgemeine Ergebnis lautet also, dass in einem Säuregemisch zwar beide Säuren ihren Dissociationsgrad gegenseitig herabdrücken, dass aber die schwächere Säure ungeheuer viel stärker von diesem Einfluss betroffen wird. Was hier für Säuren gesagt wurde, gilt natürlich absolut analog für alle anderen schwachen Elektrolyte, insbesondere Basen.

Aus dem Gesagten geht auch hervor, dass je weiter zwei zu mischende Elektrolytlösungen von der Isohydrie entfernt sind, um so mehr auch das Leitvermögen ihrer Mischung gegen das der ungemischten Lösungen verkleinert werden muss; denn das Minimum 0 des gegenseitigen Einflusses entspricht ja der Isohydrie. So kann man die mit einer gegebenen Lösung a eines Elektrolyten isohydrische eines anderen gleichionigen b ermitteln, wenn man zu verschiedenen Konzentrationen

von b die betreffende Lösung von a zusetzt: Diejenige Konzentration von b ist dann mit der gegebenen Lösung von a isohydrisch, welche durch den Zusatz dieser letzteren das Maximum des Leitfähigkeitszuwachses erfährt. Diese Konsequenz kann unter Umständen für die Bestimmung des Dissociationsgrades von a wertvoll sein, wenn man denjenigen von b kennt, den von a aber nicht direkt ermitteln kann[1]).

In ganz ähnlicher Weise lassen sich für beliebig kompliziertere Gemische von Elektrolyten die Massenwirkungsgesetzformeln ableiten, wie Arrhenius in seinen Studien über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten[2]) auseinandergesetzt hat. Hier sei zunächst ein einfacher Spezialfall besprochen, der für die analytische Chemie von hervorragender Bedeutung ist, nämlich der Fall, dass von zwei Elektrolyten einer sehr stark, der andere sehr schwach ist, so dass durch ihre Vermischung die Dissociation des starken Elektrolyten nur unmerklich, die des schwachen dagegen um so mehr verändert wird.

Dieser Fall ist allgemein dort realisiert, wo wir eine schwache Säure resp. Base mit einem ihrer (der Regel S. 164 entsprechend stark dissociierten) Neutralsalze oder einer starken Säure resp. Base vermischen. Dann wird nämlich, wenn wir unter 1 den schwachen, unter 2 den starken Elektrolyten verstehen, gemäss der Gleichung (6) (S. 188)

$$k_1 = \frac{\alpha_1 \cdot c_1 \cdot (\alpha_1 \cdot c_1 + \alpha_2 \cdot c_2)}{(1 - \alpha_1) \cdot c_1} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2),$$

je nach der Grösse der Konzentration c_2 der Dissociationsgrad α_1 stark vermindert.

Um einen Annäherungswert für diese Verminderung zu erlangen, wollen wir noch, wie früher, aber hier mit noch grösserem Rechte, $1 - \alpha_1 = 1$ setzen, da ja der nach Voraussetzung schon in ungemischter Lösung kleine Dissociationsgrad des schwachen Elektrolyten 1 durch den Zusatz noch mehr herabgedrückt wird. Weiter nehmen wir der Einfachheit halber an, dass $\alpha_2 = 1$ oder in Worten: die Dissociation des starken Elektrolyten praktisch vollständig sei. Dann können wir unsere Formel auch schreiben:

$$k_1 = \alpha_1 (\alpha_1 c_1 + c_2) = \alpha_1^2 c_1 + \alpha_1 c_2.$$

Wenn weiter die Konzentrationen c_1 und c_2 von gleicher Grössenordnung seien, d. h. die Konzentrationen des starken Elektrolyten nicht sehr viel kleiner als die des schwachen ist, so kann man in dem

[1]) Vgl. W. Bonsdorff in einer später erscheinenden Arbeit.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 5, 1 (1890).

letzteren Ausdruck den ersten Summanden gegen den zweiten ohne grossen Fehler vernachlässigen, da ja α_1, der Dissociationsgrad des schwachen Elektrolyten in der Mischung, eine kleine Grösse ist, ihr Quadrat daher eine Grösse zweiter Ordnung darstellt. Wir sehen dann, dass

annähernd $\qquad k_1 = \alpha_1 \cdot c_2$, d. h. $\alpha_1 = \frac{k_1}{c_2}$

und die Konzentration $\alpha_1 c_1$ des nicht gemeinsamen Ions

$$\alpha_1 c_1 = k_1 \frac{c_1}{c_2} \text{ ist; } \ldots \ldots \ldots \quad (11)$$

oder in Worten: der Dissociationsgrad α_1 des schwachen Elektrolyten ist in gemeinschaftlicher Lösung beider Elektrolyte umgekehrt proportional der Konzentration des starken Elektrolyten und direkt proportional seiner Dissociationskonstante. Um die Bedeutung dieser Beziehung an einigen Beispielen darzulegen, betrachten wir die oben genannten Fälle äquivalenter Mischungen von Essigsäure und Alkaliacetat oder von Ammoniak und Ammoniumsalzen: Dann haben wir den Wert α_1 für den Dissociationsgrad von Essigsäure resp. Ammoniak zu setzen, für die Konstante k_1 den Wert $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ resp. $2{,}3 \cdot 10^{-5}$. Wir finden so, dass in reinen 1-normalen Lösungen von Essigsäure resp. Ammoniak der Dissociationsgrad 0,4 % resp. 0,5 % beträgt, während derselbe bei Zusatz von 1-normalen Acetat resp. Ammoniumsalz auf 0,0018 % resp. 0,0023 % herabgedrückt wird. Diese Dissociationsgrade bezeichnen gleichzeitig die Konzentration der H'-Ionen der Essigsäure resp. der OH'-Ionen des Ammoniaks im Gemisch, und geben einen Massstab dafür, wie ungemein stark die, auf der Konzentration dieser Ionen beruhenden saueren resp. basischen Eigenschaften vermindert werden. Beim Ammoniak machte man von dieser Thatsache schon lange Zeit vor ihrer theoretischen Erklärung Gebrauch, indem man durch Zusatz von Ammonsalzen seine Fähigkeit zur Fällung von Magnesiumionen in Gestalt von Magnesiumhydroxyd herabsetzt oder, praktisch gesprochen, aufhebt. Ebenso wird analytisch die Rückdrängung der Schwefelionenkonzentration des Schwefelwasserstoffs durch Erhöhung der H'-Ionenkonzentration mittels Zusatzes starker Säuren benutzt, indem dadurch die Fähigkeit des H_2S zur Zinkfällung aufgehoben wird. Diese bei Fällungsreaktionen auftretenden Gleichgewichte werden noch weiter unten zur Sprache kommen. Auch bei der Ameisensäure und Essigsäure ist dieser Dissociationsrückgang experimentell von Arrhenius bewiesen worden. Wie nämlich oben (S. 150) erwähnt, wird die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren

katalytisch beschleunigt, und zwar proportional der H·-Ionenkonzentration dieser Säuren, wie aus dem Vergleich der katalytischen Wirkung verschiedener Säurekonzentrationen hervorging. Die folgende Tabelle gibt die Grösse dieser Katalysierungskonstante für einige solcher Säuren und den Einfluss, den Zusätze von Neutralsalzen darauf ausüben.

ρ bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, d. h. die pro Minute invertierte Menge Zucker, wenn dieser während der Minute die Konzentration 1 besitzt. Die Messungen sind bei 54°$_3$ ausgeführt, wo k (Essigsäure) $= 1{,}615 \cdot 10^{-5}$ und k (Ameisensäure) $= 1{,}83 \cdot 10^{-4}$ zur Berechnung der H·-Konzentrationen gelten.

Für $^1/_{80}$-normale HCl war $\rho = 4{,}69 \cdot 10^{-3}$ gefunden worden; diese Geschwindigkeit der Inversion wird also von einer H·-Konzentration $= {}^1{}_{80} = 0{,}0125$ normal hervorgebracht, da HCl in $^1/_{80}$ n-Lösung als praktisch völlig ionisiert gelten darf.

Eine 0,25 n-Essigsäure besitzt gemäss $k = 1{,}616 \cdot 10^{-5}$ die H·-Konzentration $(H\cdot)^2 = k \cdot 0{,}25$ oder $(H\cdot) = \sqrt{0{,}25 \cdot 1{,}615 \cdot 10^{-5}}$ $= 0{,}002$ normal, also sollte $\rho = 4{,}69 \cdot 10^{-3} \frac{0{,}002}{0{,}0125} = 0{,}74 \cdot 10^{-3}$ sein; beobachtet wurde der Wert $\rho = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$; ebenso berechnet sich für 0,25 n-Ameisensäure $(H\cdot) = \sqrt{0{,}25 \cdot 1{,}83 \cdot 10^{-4}} = 0{,}00678$ der Wert von $\rho = 4{,}69 \cdot 10^{-3} \frac{0{,}00678}{0{,}0125} = 2{,}54 \cdot 10^{-3}$, während $2{,}55 \cdot 10^{-3}$ gefunden wurde. Ganz ebenso sind nun für die folgenden Mischungen die (H·)-Werte und daraus die $\rho_{ber.}$ abgeleitet worden, und die sehr gute Uebereinstimmung von $\rho_{ber.}$ und $\rho_{beob.}$ beweist, dass die Grundlage der (H·)-Berechnung, nämlich die obige Formel den Thatsachen entspricht.

0,25 n. Essigsäure + c-normal-Natriumacetat. (Arrhenius 1889.)

c = 0	0,0125	0,025	0,05	0,125	0,25
$10^3 \rho_{beob.} = 0{,}75$	0,122	0,070	0,040	0,019	0,0105
$10^3 \rho_{ber.} = 0{,}74$	0,129	0,070	0,038	0,017	0,0100

0,25 n. Ameisensäure + c-normal-Natriumformiat.

c = 0	0,025	0,1	0,25
$10^3 \rho_{beob.} = 2{,}55$	0,72	0,24	0,118
$10^3 \rho_{ber.} = 2{,}54$	0,75	0,24	0,117

Ein anderer Spezialfall elektrolytischer Gleichgewichte ist der einer Mischung von zwei gleichionigen Elektrolyten von gleicher Stärke ($k_1 = k_2$), wie es annähernd bei analogen Salzen zuzutreffen scheint. Dann ist nach Formel (6) (S. 188)

$$k_1 = k_2 = k = \frac{(\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)\,\alpha_1 c_1}{(1-\alpha_1)\,c_1} = \frac{(\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)\,\alpha_2 c_2}{(1-\alpha_2)\,c_2}$$

also

$$\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{k}{\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2},$$

woraus $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ und $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{k}{c_1 + c_2}$ folgt, oder in Worten: der Dissociationsgrad in Gemischen gleich starker Elektrolyten ist gleich und so gross, wie er jedem derselben allein bei der Konzentration $(c_1 + c_2)$ zukommen würde.

Aus der Theorie der elektrolytischen Gleichgewichtsverhältnisse leitet sich nun noch die Erklärung einer ganzen Reihe wohlbekannter Erscheinungen ab. Theoretisch müssen nämlich in jedem Fall, wo zwei Elektrolyten resp. ihre vier Ionen in gemeinsamer Lösung vorhanden sind, durch die Wechselwirkung der Ionen irgend welche bestimmte Quantitäten aller der vier möglichen undissociierten Stoffe entstehen, so z. B. wenn wir KCl und NaBr mischen, ist in der Lösung ausser diesen beiden undissociierten Salzen infolge der gegenseitigen Einwirkung ihrer Ionen auch noch eine gewisse Menge von NaCl und KBr vorhanden. Da aber die Dissociationstendenz aller dieser vier Stoffe gross ist, so können sich keine nennenswerten Quantitäten der neuen undissociierten Stoffe bilden. Anders liegt die Sache, falls von den möglichen vier Stoffen einer eine sehr geringe Dissociationsneigung besitzt, oder wie wir hier vielleicht besser umgekehrt sagen, im Falle zwischen irgend zweien der am Gleichgewicht beteiligten Ionen besonders starke Atomaffinitäten wirken. Dies ist z. B. der Fall, wenn wir die stark dissociierten Stoffe HCl und Na-Acetat zusammenbringen. Es ist dann die Möglichkeit vorhanden, dass sich gleichzeitig NaCl und H acet bildet: während aber das NaCl stark dissociiert, herrscht zwischen den Ionen $H^{\cdot}$ und $acet^{'}$ eine grosse Verbindungstendenz und sie bewirkt, dass diese Ionen fast vollständig zu undissociierter Essigsäure zusammentreten, demnach die betreffenden Ionen als solche weitgehend aus der Lösung verschwinden. Wie man sieht, birgt diese Betrachtungsweise die Theorie der landläufigen Erfahrung, dass starke Säuren aus den Salzen schwacher Säuren und ebenso natürlich auch starke Basen aus den Salzen schwacher Basen, die schwache Säure resp. Base „in Frei-

heit setzen" oder in der Sprache der Dissociationstheorie: deren Ionen in den undissociierten Zustand überführen. Wo immer also ein $H^{\cdot}$-Ion dem Anion einer schwachen Säure begegnet, oder ein OH'-Ion dem Kation einer schwachen Base, da tritt für diese beiden Ionen die Gelegenheit ein und wird benutzt, aus dem Ionenzustand in undissociierte Stoffe überzugehen. Wenn wir also z. B. aus dem starkdissociierten Ammonsalze durch Zusatz von stark dissociiertem Alkalihydroxyd Ammoniak ($k = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$), aus stark dissociiertem Natriumkarbonat und stark dissociierter Salzsäure Kohlensäure ($k = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$), aus stark dissociiertem Kaliumcyanid und stark dissociierter Säure Cyanwasserstoffsäure ($k = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$), etc. „entwickeln", so thun wir nichts anderes, als dass wir den Ionen dieser schwach dissociierten Elektrolyte Gelegenheit geben, sich zu undissociierten Elektrolyten zu verbinden; und wenn wir die Gleichung irgend eines solchen Vorganges schreiben, z. B.:

$$K^{\cdot} + CN' + H^{\cdot} + Cl' = K^{\cdot} + Cl' + HCN,$$

so sehen wir daraus, dass ähnlich wie früher bei der Neutralisation, die auf beiden Seiten unverändert gebliebenen Ionen fortgelassen werden können, und somit die Formulierung des Vorganges wird:

$$H^{\cdot} + CN' = HCN.$$

Es tritt hier also eine sehr auffällige Analogie der Neutralisation oder, wie wir ionentheoretisch sagen müssen, der Bildung von undissociiertem Wasser aus seinen Ionen mit der Bildung eines schwach dissociierten Elektrolyten (HCN, H_2CO_3, NH_4OH, H_2S, etc. etc.) aus seinen Ionen, oder, nach früherer Ausdrucksweise, mit der Austreibung von schwachen Säuren oder Basen aus ihren Salzen zu Tage.

Die alte Formulierung also, dass sich, um bei dem letzten Beispiel zu bleiben, aus Cyankalium durch Salzsäure Chlorkalium bildet, ist streng genommen eine schiefe Ausdrucksweise, insofern ja die Bestandteile des Chlorkaliums nach wie vor der Reaktion im selben (Ionen-) Zustand verharren. Das wesentliche und eigentliche des Vorganges ist hier die Bildung der undissociierten schwachen Elektrolyte, genau wie bei der Neutralisation die Bildung des Wassers.

Hydrolyse.

In den bisher betrachteten Fällen haben wir in einer wässerigen Lösung vollständig ausser Acht gelassen, dass ja dem Lösungsmittel, dem Wasser, wie wir oben gesehen haben, eine zwar ausserordentlich

geringe, aber doch messbare und genau bekannte Dissociation in die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' eigen ist, und es bleibt uns noch zu überlegen, wie weit und in welchen Fällen wir dazu berechtigt sind, und was etwa durch Beteiligung des Wassers an dem Gleichgewicht zwischen den Elektrolyten sich ereignen kann. Für den einfachsten Fall, die Lösung eines starken Salzes, wie etwa NaCl, liegt die Möglichkeit vor, dass die $Na^{\cdot}$-Ionen mit den OH'-Ionen des Wassers zu undissociiertem NaOH und die Cl'-Ionen mit den $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers zu undissociiertem HCl zusammentreten. Wir wissen aber aus den Leitfähigkeiten, Gefrierpunkten etc., dass keine dieser beiden neuen Verbindungen irgend eine nennenswerte Tendenz besitzt, den undissociierten Zustand anzunehmen, sondern dass sie im Gegenteil weitgehend in Ionen zerfallen. Es wird infolgedessen keines der Ionen des Wassers von den Ionen eines solchen Salzes in merklichem Grade in Anspruch genommen werden. Anders wird die Sache jedoch, wenn es sich z. B. um das stark dissociierte Salz einer sehr schwachen Säure handelt; in solchen Fällen findet nämlich das in grosser Konzentration in dem Salz vorhandene Ion der schwachen Säure oder Base Gelegenheit, sich mit dem zur Bildung der schwachen Säure oder Base nötigen Ion des Wassers zu verbinden, und zwar sind wir in der Lage, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu bestimmen, in welchem Betrage dies erfolgen kann. Betrachten wir nämlich eine 1-normale Lösung von Cyankalium in Wasser, so müssen in dieser ausser dem Gleichgewicht zwischen $K^{\cdot}$ und CN'-Ionen mit undissociiertem KCN noch folgende weitere drei Gleichgewichte bestehen:

1. $K^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen (des Wassers) mit undissociiertem KOH.
2. CN'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen (des Wassers) mit undissociiertem HCN.
3. $H^{\cdot}$-Ionen (des Wassers und der gebildeten HCN) und OH'-Ionen (des Wassers und des gebildeten KOH) mit undissociiertem Wasser.

Das K, OH-Gleichgewicht, ebenso das des K, CN entspricht stark dissociierten Stoffen, dagegen gilt für das H, CN-Gleichgewicht die Gleichung (s. S. 188 und 183)

$$k_s = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (CN')}{(HCN)} = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$$

und für das H, OH-Gleichgewicht

$$k_w = (H^{\cdot}) \cdot (OH') = 1{,}2 \cdot 10^{-14}.$$

Diese Einwirkung des Wassers, die sogen. Hydrolyse, deren Resultat also darin besteht, dass ein Neutralsalz zum Teil in Säure und Base gespalten wird nach der Gleichung

$$KCN + H_2O = KOH + HCN,$$

möge nun bis zum Betrage x erfolgen, indem x den Bruchteil jedes Mols von Neutralsalz bezeichnet, die in dieser Weise in Base und Säure gespalten ist. Beträgt c die angewandte Gesamtkonzentration des Salzes, so wäre nach dem Gesagten in dem „hydrolytischen" Gleichgewicht vorhanden

$$x\,c\,KOH + x\,c\,HCN + (1-x)\,c\,KCN.$$

Wenden wir nun auf diese Quantitäten die Gleichgewichtsgleichungen des Cyanwasserstoffes und des Wassers an, so können wir

1. die Konzentration des undissociierten HCN praktisch identifizieren mit der Gesamtkonzentration desselben $= x \cdot c$, da ja der Cyanwasserstoff eine ausserordentlich schwach dissociierte Säure ist, deren Dissociationsgrad zudem durch die Anwesenheit der vielen Cyan-Ionen des stark dissociierten KCN noch herabgedrückt ist.

2. Die CN'-Ionenkonzentration dürfen wir ohne erheblichen Fehler mit der Konzentration $(1-x)\,c$ des unzersetzten KCN gleichsetzen, da aus dem genannten Grunde die aus dem HCN entstehenden Cyan-Ionen ausserordentlich geringfügig sein müssen.

3. Die H'-Ionenkonzentration, deren wir für das H, CN-Gleichgewicht bedürfen, erhalten wir mit Hilfe des Wassergleichgewichtes, da wir die Konzentration der OH'-Ionen kennen. Dieselbe ist nämlich praktisch gleich der Gesamtkonzentration des (stark dissociierten) KOH, also $= x \cdot c$; da nun

$$(H') \cdot (OH') = k_w \quad \text{oder} \quad (H') = \frac{k_w}{(OH')} = \frac{k_w}{x \cdot c},$$

so können wir nunmehr in die H, CN-Gleichgewichtsformel sämtliche Grössen einsetzen; es wird nämlich:

$$k_s = \frac{(H') \cdot (CN')}{(HCN)} = \frac{\frac{k_w}{x \cdot c} \cdot (1-x)\,c}{x \cdot c} = k_w \cdot \frac{1-x}{x^2 \cdot c}.$$

In der Form

$$\frac{k_w}{k_s} = \frac{x^2 \cdot c}{1-x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

ist die Analogie mit dem Verdünnungsgesetz sehr deutlich, und man kann dies hydrolytische Verdünnungsgesetz auch in die Worte kleiden:

$$\frac{\text{(Konz. Säure) . (Konz. Base)}}{\text{(Konz. unhydrolys. Salz)}} = \text{Hydrolysenkonstante,}$$

gerade wie

$$\frac{\text{(Konz. Kationen) . (Konz. Anionen)}}{\text{(Konz. undiss. Salz)}} = \text{Dissociationskonstante.}$$

Wir haben nunmehr einen Ausdruck, der uns aus lauter bekannten Grössen, nämlich der bekannten Gesamtkonzentration c und den Konstanten des Cyanwasserstoffes ($k_s = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$) und des Wassers ($k_w = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$) den Grad der Hydrolyse (x) zu berechnen gestattet.

Es wird nämlich, wenn wir diese Gleichung nach x auflösen,

$$x = \frac{-1}{2c} \cdot \frac{k_w}{k_s} + \sqrt{\frac{1}{4c^2}\left(\frac{k_w}{k_s}\right)^2 + \frac{1}{c}\frac{k_w}{k_s}}.$$

Diese Formel kann für die Fälle, wo das Verhältnis $k_w : k_s$ klein gegen 1, d. h. die Konstante der schwachen Säure viel grösser als die Wasserkonstante ist, ohne erheblichen Fehler zu der Annäherungsformel vereinfacht werden:

$$x = \sqrt{\frac{1}{c}\frac{k_w}{k_s}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Die Formel lehrt uns also, dass der Grad der Hydrolyse abhängig ist von dem Verhältnis der Dissociationskonstanten, der schwachen Säure, deren Salz wir betrachten und der des Wassers. Die Hydrolyse wächst also, je schwächer die in dem Salz enthaltene schwache Säure oder Base ist. Qualitativ kann man sich die Verhältnisse durch folgende Ueberlegung sehr anschaulich machen:

Auf das schwache Kation des Salzes wirken die OH′-Ionen des Wassers unter Bildung der freien undissociierten Base; an Stelle der dadurch verbrauchten Basiskationen treten die H·-Ionen des Wassers, die vorher an die OH′-Ionen gebunden waren, in äquivalenter Menge und erzeugen einen bestimmten H·-Ionentiter der Lösung; dadurch wird aber die Konzentration der OH′-Ionen (wegen des H·, OH′-Gleichgewichts, das immer erfüllt sein muss) auf so kleine Beträge herabgedrückt, dass keine weitere freie Base unter ihrer Mitwirkung mehr entstehen kann. Durch die Erzeugung der H·-Ionen oder der freien Säure wird also der Fortgang der Hydrolyse durch Unterdrückung der hydrolysierend wirkenden OH′-Ionen gehemmt und schliesslich zum Stillstand gebracht, und der Stillstand tritt um so später ein, je weniger OH′-Ionen die Basiskationen zur Bildung undissociierter Base bedürfen, d. h. je schwächer die Base ist.

Das gleiche gilt mutatis mutandis natürlich für die Salze sehr schwacher Säuren, wo die $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers die hydrolysierenden, die OH'-Ionen die hemmenden sind.

Geht man von einem hydrolytisch zum Betrage x gespaltenen Salz aus, so sind die Konzentrationen (Säure) und (Base) gleich resp. äquivalent und es gilt die obige Formel, wie Shields[1]) für KCN nachwies:

Kaliumcyanid. (Shields 1893.)

c	100 x	$\frac{x^2 . c}{(1-x)}$
0,947	0,31 %	$0,9 . 10^{-5}$
0,235	0,72	$1,22 . 10^{-5}$
0,095	1,12	$1,16 . 10^{-5}$
0,024	2,34	$1,3 . 10^{-5}$
		Mittel $1,1 . 10^{-5}$

Die Hydrolysenkonstante, die man zunächst ohne Kenntnis der Dissociationstheorie lediglich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ableiten kann, stellt nach jener Theorie jedoch das Verhältnis $k_w : k_s$ dar und erlaubt somit, gemäss (12) aus der Wasserkonstante $k_w = 1,2 . 10^{-14}$ durch Division mit der Hydrolysenkonstante die Konstante k_s der schwachen Säure zu erhalten, die für HCN demnach $\frac{1,2 . 10^{-14}}{1,1 . 10^{-5}} = 1,1 . 10^{-9}$ wird, während sie Walker durch direkte Messung in bester Uebereinstimmung zu $1,3 . 10^{-9}$ ermittelte. Aehnlich der oben (S. 177) gegebenen Bedeutung der Dissociationskonstanten kann man den physikalischen Sinn der Hydrolysenkonstanten so formulieren, dass sie die Hälfte der Konzentration bedeutet, bei der das Salz gerade zur Hälfte hydrolytisch zerfallen ist, oder (bei kleinen Hydrolysengraden) bedeutet die Wurzel der Hydrolysenkonstanten die in der 1 n-Salzlösung vorhandenen Konzentrationen der Hydrolysenprodukte (wenn nämlich das Salz nur ein sehr schwaches Ion enthält).

Aus der obigen Tabelle (S. 183) kann man also die Hydrolysenkonstante umgekehrt erhalten, wenn man die Wasserkonstante $1,2 . 10^{-14}$ durch die dort angegebene Dissociationskonstante dividiert, also den Hydrolysierungsgrad der 1 n-Salzlösung nach (13) durch Division von $1,1 . 10^{-7}$ mit der Wurzel der Dissociationskonstante.

Die Konstante $\frac{(\text{Säure}) . (\text{Base})}{(\text{Salz})}$ hat Walker[2]) an Mischungen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 167 (1893).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 319 (1889).

der sehr schwachen Base Harnstoff mit Salzsäure experimentell ermittelt, indem er die Inversionsgeschwindigkeiten ρ mass, welche einerseits reine Salzsäure (ρ_0), andererseits mit Harnstoff versetzte Säure bewirkte. Dann stellt $\frac{\rho}{\rho_0}$ den noch invertierend wirkenden Bruchteil, also $1 - \frac{\rho}{\rho_0}$ den in Harnstoffsalz gebundenen Anteil der Säure, und ebenso des Harnstoffs dar, so dass $c - \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)$ die freie Harnstoffbase gibt, die bei der angewandten Konzentration c von der Salzbildung übrig bleibt; es sollte also sein

$$\frac{\frac{\rho}{\rho_0}\left(c - 1 + \frac{\rho}{\rho_0}\right)}{1 - \frac{\rho}{\rho_0}} = \text{Hydrolysenkonstante.}$$

Normalsalzsäure + c-normal Harnstoff.
(Berechnet nach Walker 1889.)

c	ρ	$\frac{\rho}{\rho_0}$ = Konz. des freien HCl	$1 - \frac{\rho}{\rho_0}$ = Konz. des gebildeten Salzes	$c - 1 + \frac{\rho}{\rho_0}$ = Konz. des freien Harnstoffs	Hydrol.-Konst.
0	0,00315 = ρ_0	1	—	—	—
0,5	0,00237	0,753	0,247	0,253	0,77
1	0,00184	0,585	0,415	0,585	0,82
2	0,00114	0,36	0,64	1,36	0,77
3	0,00082	0,26	0,74	2,26	0,80
4	0,0006	0,19	0,81	3,19	0,75
					Mittel: 0,78

In ähnlicher Weise ergeben sich aus Walkers Messungen (umgerechnet) noch folgende Hydrolysenkonstanten:

Thiazol	0,00367
Glykokoll	0,00425
Asparagin	0,0079
Thiohydantoin	0,0127
Asparaginsäure	0,0137
Acetoxim	0,0196
Acetamid	4,0
Propionitril	6,7
Schwefelharnstoff	10,5

aus denen die S. 183 aufgeführten Dissociationskonstanten dieser basisch wirkenden Stoffe berechnet wurden.

Die Hydrolyse ist äusserlich daran erkennbar, dass ein Salz von neutraler Zusammensetzung in wässeriger Lösung sauer oder basisch und nicht neutral reagiert, d. h. also H·- oder OH′-Ionenbildung aus dem Wasser veranlasst, und in dieser Hinsicht lässt sich die Reaktion der Hydrolyse vielleicht am anschaulichsten so darstellen, dass das betreffende Salz vermittelst seines einen schwachen Ions das entgegengesetzte Ion des Wassers zur Bildung der undissociierten Verbindung in Anspruch nimmt und dadurch das H, OH-Gleichgewicht stört. Da dieses aber infolge der Gegenwart des Wassers aufrecht erhalten werden muss, so tritt an Stelle des verschwundenen Ions des Wassers, die nach der Gleichung:

$$(H^{\cdot}) = \frac{k_w}{(OH')} \text{ resp. } (OH') = \frac{k_w}{(H^{\cdot})}$$

zu berechnende Quantität des anderen Wasserions auf. Es reagiert somit das Salz einer schwachen Base sauer, und das einer schwachen Säure basisch.

Aus dem Auftreten dieser Reaktion folgt auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, dass die Hydrolyse im Fall einer schwachen Base durch Hinzufügung von H·-Ionen, im Falle einer schwachen Säure durch Hinzufügung von OH′-Ionen vermindert wird, denn diese beiden Ionenarten sind die Reaktionsprodukte der Hydrolyse, und die Erhöhung der Konzentration von Reaktionsprodukten wirkt ja stets dem Vorsichgehen der Reaktion entgegen. Man kann sich dies auch so versinnbildlichen, dass man von der Betrachtung des H, OH-Gleichgewichts ausgeht und die Zufügung von OH′-Ionen (in Gestalt von irgend einer starken Base) als eine Zurückdrängung der H·-Ionenkonzentration des Wassers auffasst, und dadurch der Reaktion dieser H·-Ionen mit den schwachen Anionen des Elektrolyten entgegenarbeitet: denn die durch die Hydrolyse produzierte Menge des undissociierten schwachen Elektrolyten ist ja der Konzentration der für ihn in Betracht kommenden Wasserstoffionen proportional. Das gleiche gilt also mutatis mutandis für die Hydrolyse des Salzes einer schwachen Base bei Zusatz von H·-Ionen. Diese Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes lassen sich ebenfalls an der Erfahrung leicht bestätigen. Fügt man z. B. zu einer Cyankaliumlösung oder Schwefelammonium, die ihre Hydrolyse ausser durch ihre basische Reaktion auch durch den Geruch nach undissociierter Blausäure, resp. Schwefelwasserstoff, verraten, starke Alkalilauge, d. h. erhöht man so die OH′-Ionenkon-

zentration der Lösung in erheblichem Masse, so dokumentiert sich der Rückgang der Hydrolyse durch das Verschwinden des Blausäure-, resp. Schwefelwasserstoffgeruches und ebenso: setzt man zu einer Lösung von Eisenchlorid oder Eisenalaun, welche infolge der Hydrolyse sauer reagieren, und gleichzeitig die braune Farbe des undissociierten (kolloidgelösten) Ferrihydroxyds zeigen, starke Säure hinzu, so verschwindet mehr und mehr die braune Farbe des undissociierten Ferrihydroxyds, um der Farblosigkeit, welche den Ferri-Ionen zukommt, zu weichen. Allgemein gesprochen verschwinden naturgemäss durch Zurückdrängen der Hydrolyse mittels OH'-Ionen oder H'-Ionen diejenigen Eigenschaften einer hydrolysierten Lösung, die dem undissociierten Bestandteil zukommen.

Wie die Gleichgewichtsformel der Hydrolyse lehrt, kann die hydrolytische Zersetzung nicht nur durch Zusatz von H' resp. OH', sondern auch durch Zusatz des undissociierten Hydrolysenprodukts zurückgedrängt werden. So wird z. B. die saure Reaktion einer Lösung von Anilinchlorhydrat durch Ueberschuss von freiem Anilin beseitigt, und Bredig[1]) konnte mittels dieses Kunstgriffs die Ionenbeweglichkeiten hydrolytisch spaltbarer Salze messen.

Der Theorie gemäss sollten natürlich sämtliche Salze hydrolytisch gespalten sein, und die Gleichung (13) (s. S. 200) für die Hydrolyse erlaubt uns, den Spaltungsgrad auch quantitativ festzustellen, sobald wir im Besitz der Dissociationskonstanten des schwachen Bestandteiles des Salzes sind; da zeigt es sich, dass der Grad der Hydrolyse bei schwachen Elektrolyten von einer Grössenordnung der Dissociationskonstante wie der von Essigsäure noch ausserordentlich gering ist, so dass eine 0,1-normale Natriumacetatlösung nur zu 0,008 % [2]) hydrolysiert ist, wie die Untersuchung von Shields[3]) ergeben hat, der durch Messung einer Reaktionsgeschwindigkeit, welche der Konzentration der OH'-Ionen proportional ist, nämlich der Verseifung von Aethylacetat, die OH'-Ionenkonzentration und damit die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren mass. Seine Ergebnisse enthält die Tabelle S. 207 und die zugleich von Walker[4]) berechneten Hydrolysengrade, die dieser Forscher mittels der Dissociationskonstante der schwachen Säure berechnete, wie er sie durch Leitfähigkeit bestimmte.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 214 (1894).

[2]) Nach Formel (13): $\sqrt{\frac{1}{10}\,\frac{1{,}2\,.\,10^{-14}}{1{,}8\,.\,10^{-5}}} = \sqrt{0{,}067\,.\,10^{-9}} = 0{,}8\,.\,10^{-5}$.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 167 (1893).

[4]) Zeitschr. physik. Chem. **32**, 137 (1900) und Journ. Chem. Soc. **77**, 5 (1900).

Wie man sieht, sind also nennenswerte Hydrolysengrade nur bei den Salzen extrem schwacher Elektrolyte zu erwarten, wie dieselben in der Tabelle (s. S. 183) aufgeführt sind. Alle Salze der dort genannten Säuren und Basen sind soweit hydrolytisch gespalten, dass man durch Indikatorreaktionen das Vorhandensein messbarer Mengen von OH'- resp. H'-Ionen nachweisen kann. Man begegnet häufig der Anschauung, dass man die Feststellung dieser OH'- resp. H'-Konzentrationen, oder was dasselbe sagt, des Alkali- resp. Säuretiters durch alkalimetrische, resp. acidimetrische Titrationen feststellen könne. Doch ist dies deshalb unmöglich, weil die Reaktionen zwischen den Ionen mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufen, so dass sich durch Veränderung des H'- oder OH'-Titers in der hydrolysierten Lösung sofort neue Gleichgewichte der verschiedenen Ionenkonzentrationen herstellen. Ein Beispiel, das auch für das tägliche chemische Leben von grosser Wichtigkeit ist, wird den Fall erläutern: Betrachten wir nämlich eine Lösung von Borax, die wegen der Schwäche der Borsäure (s. S. 183) hydrolytisch gespalten ist, und deshalb basisch reagiert, so können wir durch Hinzufügen von Wasserstoffionen zunächst versuchen, diese Hydroxylionen in Wasser überzuführen. Dadurch würde aber sofort die H'-Ionenkonzentration auf einen höheren Betrag steigen als dem Gleichgewicht H', H_2BO_3' der Borsäure entspricht. Es würde also der Ueberschuss an H'-Ionen durch die Borationen wieder weggefangen werden, um in undissociierte Borsäure überzugehen. und damit würde wiederum wegen des H', OH'-Gleichgewichtes eine neue Menge von Hydroxylionen entstehen müssen oder, mit anderen Worten, die basische Reaktion, die wir durch Hinzufügen von Säure zu vernichten versuchten, bleibt trotzdem bestehen, und zwar solange bestehen, wie noch nennenswerte Mengen von Borationen in der Lösung vorhanden sind, ausreichend, um die bei Säurezusatz hinzutretenden H'-Ionen für sich in Anspruch zu nehmen. Auf diesem Verhalten beruht die Möglichkeit, die ja in der Alkalimetrie so vielfach angewendet wird, an Stelle von Alkalihydroxyden zur Neutralisation Borax zu wählen. Ebenso würde sich z. B. Cyankalium verwenden lassen, was nur aus äusseren Gründen nicht geschieht.

Die Verwendung von Seife, Soda und Borax im Haushalt beruht auch wesentlich darauf, dass diese Na-Salze sehr schwacher Säuren wegen ihrer hydrolytischen Spaltung Lösungen von merklicher, aber so geringer OH'-Konzentration geben, dass zwar ihre ätzende Wirkung noch nicht stört, doch aber ihre quellende und fettlösende Wirkung schon zur Geltung kommt.

Es leuchtet ein, dass Salze, die sich aus zwei schwachen Ionen zusammensetzen, noch erheblich stärker hydrolytisch gespalten sein müssen, ohne dass deshalb aber die Konzentration der H·- oder OH′-Ionen etwa grösser werden müsste, als im vorher besprochenen Fall. Die Massenwirkungsgleichung für die Hydrolyse eines solchen Salzes lässt sich ebenfalls sehr einfach ableiten. Denken wir etwa an ein Salz wie Ammoniumcyanid oder Anilinacetat in der Konzentration c und bezeichnen wir wiederum den Grad der Hydrolyse mit x, also die Menge der durch das Wasser pro Mol Salz gebildeten freien Säuren und Basen, so haben wir im hydrolytischen Gleichgewicht wiederum:

x . c freie Base + x . c freie Säure + (1 − x) c unhydrolysiertes Salz.

Wir wollen weiter bezeichnen mit k_b die Dissociationskonstante der Base, mit k_s die Dissociationskonstante der Säure und mit k_w das Ionenprodukt des Wassers (bei gewöhnlicher Temperatur 10^{-14}), so müssen folgende Gleichgewichtsbedingungen gleichzeitig erfüllt sein

1. für die Base: $\frac{(\text{Kationen}) \,.\, (OH')}{(\text{undissoc. Base})} = k_b$,

2. für die Säure: $\frac{(\text{Anionen}) \,.\, (H')}{(\text{undissoc. Säure})} = k_s$,

3. für das Wasser: $(H') \,.\, (OH') = k_w$.

Wir können nun aus ähnlichen Ueberlegungen wie oben (S. 199) die Konzentrationen sowohl der undissociierten Base wie der undissociierten Säure ihrer Gesamtkonzentration (x . c) gleichsetzen und können ferner, da von den vier hier vorhandenen Elektrolyten erfahrungsgemäss nur das neutrale Salz als stark dissociiert zu betrachten ist, mit brauchbarer Annäherung die Konzentration der Basiskationen, wie der Säureanionen gleich der Konzentration des Salzes (1 − x) . annehmen. Wir erhalten dann

$$\left.\begin{aligned} 1.\ k_b &= \frac{(OH') \,.\, (1-x) \,.\, c}{x \,.\, c} \\ 2.\ k_s &= \frac{(H') \,.\, (1-x) \,.\, c}{x \,.\, c} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

und durch Multiplikation dieser beiden Werte die Beziehung:

$$k_b \,.\, k_s = (H') \,.\, (OH') \,.\, \left(\frac{(1-x) \,.\, c}{x \,.\, c}\right)^2 = k_w \left(\frac{1-x}{x}\right)^2,$$

oder (vgl. S. 199, 200)

$$\frac{k_w}{k_b \,.\, k_s} = \frac{(\text{Konz. Säure}) \,.\, (\text{Konz. Base})}{(\text{Konz. Salz})^2}, \quad \ldots \quad (15)$$

nachdem wir für das Produkt $(H') \cdot (OH')$ seinen Wert k_w eingesetzt haben. Für die Hydrolyse eines solchen Salzes aus zwei schwachen Bestandteilen ergibt sich also das interessante Resultat, dass der hydrolysierte Anteil gänzlich unabhängig von der Konzentration des Salzes ist, da ja diese Konzentration aus der Endgleichung herausfällt. Die Richtigkeit dieser Beziehung ist auf Arrhenius' Anregung von Walker experimentell bestätigt worden und findet sich nach der grundlegenden Arrheniusschen Arbeit [1]) in der beistehenden Tabelle über Hydrolyse.

Hydrolysengrade. (Shields 1893 und Walker 1900.)

Salze schwacher Säuren.

	Shields gef.	Walker ber.
0,1-n Natriumacetat	0,008 %	0,008 %
0,1-n Natriumbikarbonat	—	0,06
0,1-n Natriumhydrosulfid	—	0,14
0,1-n Natriummetaborat	—	0,84
0,1-n Borax $= 2NaBO_2 + B_2O_3$	ca. 0,5	0,3
0,1-n Natriumcyanid 0,1-n Kaliumcyanid	1,1	0,96
0,1-n Natriumphenolat 0,1-n Kaliumphenolat	3,0	3,0

Salze schwacher Basen.

1/32-n Anilinchlorhydrat	2,6 %
1/32-n p-Toluidinchlorhydrat	1,5
1/32-n o-Toluidinchlorhydrat	3,1
1/32-n Harnstoffchlorhydrat	95,0

Anilinchlorhydrat. (Bredig 1894.)

$v = \frac{1}{c}$	100 x	$\frac{1}{c} \cdot \frac{1-x}{x^2} = \frac{k_{Anilin}}{k_w}$
32	2,63	$45 \cdot 10^3$
64	3,90	$40 \cdot 10^3$
128	5,47	$40 \cdot 10^3$
256	7,68	$40 \cdot 10^3$
512	10,4	$42 \cdot 10^3$
1024	14,4	$42 \cdot 10^3$

Anilinacetat. (Arrhenius u. Walker 1890.)

v	100 x
12,5	54,6
25	55,8
50	56,4
100	55,1
200	55,6
400	55,4
800	56,9
	Mittel: 55,7 [2])

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 5, 18 ff. (1890).

[2]) $\left(\frac{1-x}{x}\right)^2 = \left(\frac{0{,}557}{0{,}443}\right)^2 = 1{,}6$; $\frac{k_w}{k_b \cdot k_s} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-14}}{4{,}9 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 1{,}4$; vgl. Formel (15) von S. 206.

Von anorganischen Salzen zeigen hydrolytische Spaltung mit saurer Reaktion die der schwachen Kationen[1]):

$Be^{\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

u. a. mit starken Anionen; mit schwachen Anionen tritt meist grosse Schwerlöslichkeit, basische Salzbildung oder verschwindende Dissociation ($Hg^{\cdot\cdot}$) auf. Mit basischer Reaktion die der schwachen Anionen:

$$H_2BO_3^{\prime}, PO_4^{\prime\prime\prime}, HPO_4^{\prime\prime}, HS^{\prime}, S^{\prime\prime}, CO_3^{\prime\prime}, HCO_3^{\prime}, CrO_4^{\prime\prime}, SiO_3^{\prime\prime}, SO_3^{\prime\prime}, ClO^{\prime}, NO_2^{\prime}$$

u. a. mit den starken (Alkali-)Kationen; mit schwachen Kationen tritt in allen Fällen Unlöslichkeit ein.

Die andere Frage, ob ein solches Salz basisch oder sauer reagiert, lässt sich nach den obigen mathematischen Beziehungen für k_b und k_s in höchst einfacher Weise entscheiden. Bedenken wir nämlich, dass eine neutrale Reaktion gleichbedeutend ist mit dem Vorhandensein äquivalenter Mengen von $H^{\cdot}$- und $OH^{\prime}$-Ionen, also in Formeln:

$$(H^{\cdot}) = (OH^{\prime}) \quad \text{oder} \quad \frac{(H^{\cdot})}{(OH^{\prime})} = 1$$

und dass analog basische Reaktion zu formulieren ist

$$\frac{(H^{\cdot})}{(OH^{\prime})} < 1$$

und sauere Reaktion als

$$\frac{(H^{\cdot})}{(OH^{\prime})} > 1,$$

so können wir uns den Wert

$$\frac{(H^{\cdot})}{(OH^{\prime})}$$

nach Formel (14) in dem Quotienten $\frac{k_s}{k_b}$ darstellen, denn wie man sieht, ist

$$\frac{k_s}{k_b} = \frac{(H^{\cdot})}{(OH^{\prime})} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Wir erhalten also saure Reaktion, wenn, wie in Anilinacetat,

$$k_s < k_b,$$

[1]) Betreffend der quantitativen Verhältnisse vgl. die gründliche und umfassende Studie von H. Ley, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 193 (1899).

basische Reaktion, wenn, wie in $(NH_4)_2CO_3$ oder $(NH_4)_2S$,

$$k_s > k_b$$

und neutrale Reaktion, wenn, wie annähernd in $(NH_4)_2C_2H_3O_2$,

$$k_s = k_b$$

ist. — Die Verhältnisse der Hydrolyse eines Salzes mit zwei schwachen Kationen stellen sich auch ein, wenn wir die Lösung eines nur einseitig schwachen Salzes mit einem Salz versetzen, das ein zweites schwaches Ion von entgegengesetzter Natur enthält. Um ein Beispiel zu wählen, denken wir an die Hydrolyse des Ammoniumchlorids; dieselbe wird begrenzt durch die Erreichung einer gewissen (in diesem Falle sehr kleinen) H·-Ionenkonzentration. Fügen wir nun ein anderes Salz mit einem sehr schwachen Anion hinzu, z. B. KHS, K_2CO_3, so wird dessen Anion HS′, oder CO_3'', die aus der Hydrolyse des Chlorammoniums hervorgegangenen H·-Ionen zur Bildung der undissociierten Säure H_2S resp. H_2CO_3 verbrauchen, und damit das vorher bestehende Hemmnis fortschaffen, welches dem Weiterschreiten der NH_4Cl-Hydrolyse in $NH_3 + HCl$ im Wege stand; nun wird also diese erstere NH_3-produzierende Hydrolyse weitergehen und die neuentstehenden H·-Ionen werden weiter von den HS′ resp. CO_3''-Ionen gebunden etc., so dass die undissociierten Hydrolysenprodukte eines schwachen Ionenpaars viel höhere Konzentrationen erreichen müssen. In dem gewählten Fall lässt sich dies sehr auffällig wahrnehmen; denn während eine NH_4Cl-Lösung so wenig hydrolysiert ist, dass ein Geruch nach NH_3 nicht wahrzunehmen ist, tritt der Geruch sofort auf, wenn man K_2CO_3- oder NaHS-Lösung zusetzt. Gleichzeitig tritt aber im letzteren Falle auch der H_2S-Geruch auf, zum Zeichen, dass die HS′-Ionen ihre H·-bindende Wirkung ausgeübt haben.

In der Analyse wird auch hiervon, wie z. B. bei der Fällung von Al und Fe··· durch Acetat (s. S. 242), Gebrauch gemacht.

Man kann die Verhältnisse der Hydrolyse auch von einer anderen Seite her auffassen, indem man nämlich von der Möglichkeit Gebrauch macht, das Gleichgewicht einer Reaktion ebenso wie von den reagierenden Stoffen (Salz + Wasser), so auch von den Reaktionsprodukten (Säure + Base) ausgehend zu erreichen und zu betrachten.

So gelangen wir in letzterer Weise zu dem Gleichgewicht, indem wir z. B. einer schwachen Säure (Dissociationskonstante $= k_s$, Ionenkonzentration in reiner Lösung $= \sqrt{k_s}$, äquivalent für Anionen und H·-Ionen) eine äquivalente Menge starker Base, wir wollen annehmen: allmählich, hinzufügen. Dadurch stören wir das Gleichgewicht

der schwachen Säure; denn wir verbrauchen ihre H·-Ionen, die mit den OH′-Ionen der zugesetzten Base undissociiertes Wasser bilden müssen. Infolgedessen muss zur Aufrechterhaltung des Ionenprodukts k_s eine Menge von Säureanionen entstehen, die den verbrauchten H·-Ionen äquivalent ist, und die nun ihrerseits, wieder wegen des Dissociationsgleichgewichts der schwachen Säure, die H·-Ionenkonzentration mehr und mehr herabdrückt, bis sie schliesslich so klein geworden ist, wie es das H·, OH′-Gleichgewicht verlangt.

Avidität.

Die soeben betrachtete Hydrolyse ist im Grunde nur ein interessanter Spezialfall eines allgemeineren wichtigen Gleichgewichtsproblems, welches lange vor der Dissociationstheorie als Teilung einer Base zwischen zwei Säuren resp. einer Säure zwischen zwei Basen von Thomsen[1]) auf thermochemischem Wege und Ostwald[2]) durch volumchemische Studien untersucht worden war und von ersterem den Namen der Avidität der Säuren und Basen erhalten hatte.

Um die Theorie der Frage zu erledigen, betrachten wir den Fall, dass wir zu einer gemeinsamen Lösung in einem Liter vermischt haben

b Mol einer starken Base (BOH),
c_1 Mol der Säure$_1$ (HA_1) und
c_2 Mol der Säure$_2$ (HA_2),

und es sei $b < c_1 + c_2$, d. h. die Menge der Base unzureichend, um beide Säuren zu neutralisieren. Nennen wir nun x den Bruchteil jedes Mols Base, der mit der Säure$_1$ reagiert, so ist $(1 - x)$ offenbar der für die Säure$_2$ abfallende Bruchteil.

Es wird also in dem eintretenden Gleichgewicht gebildet, resp. übrig bleiben:

Salz $BA_1 : b\,x$; Säure $HA_1 : c_1 - b\,x$,
Salz $BA_2 : b\,(1 - x)$; Säure $HA_2 : c_2 - b\,(1 - x)$.

Sind beide Säuren schwach, beide Salze, wie meist, nahe vollständig dissociiert, so ist die Ionenkonzentration $(A_1') = b\,c$, $(A_2') = b\,(1 - x)$ und die übrigbleibenden Säureanteile können wegen der Anwesenheit ihrer Salze (s. S. 193, 194) als wesentlich undissociiert gelten, ihre kleine H·-Ionenkonzentration (H·) ist in der gemeinsamen Lösung

[1]) Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1884.
[2]) Journ. prakt. Chem. (2) **18**, 328 (1878).

natürlich dieselbe Grösse. Danach werden die Dissociationskonstanten k_1 und k_2 der Säuren durch folgende Ausdrücke dargestellt:

$$k_1 = \frac{(H^{\cdot})\,(A_1')}{(HA_1)} = \frac{(H^{\cdot})\,.\,b\,x}{c_1 - b\,x},$$

$$k_2 = \frac{(H^{\cdot})\,(A_2')}{(HA_2)} = \frac{(H^{\cdot})\,b\,(1-x)}{c_2 - b\,(1-x)},$$

so dass der Quotient

$$\left.\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{(\text{Salz } BA_1)}{(\text{Salz } BA_2)} \cdot \frac{(\text{Säure } HA_2)}{(\text{Säure } HA_1)} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{c_2 - b\,(1-x)}{c_1 - b\,x} \\ \text{oder} \\ \frac{(\text{Salz } BA_1)}{(\text{Salz } BA_2)} &= \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{(\text{freie Säure } HA_1)}{(\text{freie Säure } HA_2)} \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

die Gleichung darstellt, aus der man das Teilungsverhältnis der Base $\frac{x}{1-x}$ als Funktion der Säuredissociationskonstanten und ihrer Mengen (c_1 und c_2) für jeden Fall berechnen kann. Die Lösung dieser allgemeinen Gleichung führt zu der Formel:

$$x = \frac{(K-1)b + Kc_1 + c_2 \pm \sqrt{|(K-1)b + Kc_1 + c_2|^2 - 4(K-1)Kbc_1}}{2(K-1)b} \quad (18)$$

und

$$1-x = \frac{(K-1)b - Kc_1 - c_2 \pm \sqrt{|(K-1)b + Kc_1 + c_2|^2 - 4(K-1)Kbc_1}}{2K(-1)b},$$

worin

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Der einfachste Fall, der von Ostwald untersucht und von Arrhenius theoretisch berechnet wurde, war der, dass äquivalente Mengen eines Salzes und einer zweiten Säure gemischt waren, oder da man sich das Salz aus je 1 Aequivalent Base und Säure$_1$ entstanden denken kann, so würde in unserer allgemeinen Gleichung $b = c_1 = c_2$ zu setzen sein. Damit wird aber der obige Quotient (17)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{b\,.\,x}{b\,(1-x)} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

oder

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}. \quad (19)$$

Da sich bei gleicher Konzentration die Ionenkonzentrationen reiner (ungemischter) Säuren wie die Wurzeln ihrer Dissociationskonstanten verhalten (S. 177), so kann man diese Formel mit Arrhenius auch so aussprechen, dass die beiden Säuren sich in solchem Verhältnis in die Base teilen, wie das Verhältnis ihrer Dissociationsgrade beträgt, wenn jede allein in dem betrachteten Volum vorhanden wäre. Dasselbe hat Arrhenius für den Fall einer starken und einer schwachen Säure abgeleitet.

Für beide Fälle hat Arrhenius seine Berechnungen mit Ostwalds Messungen verglichen und vorzügliche Uebereinstimmung gefunden, wie folgende Beispiele zeigen. Sie beziehen sich auf Lösungen, die von jedem der drei Stoffe 0,33 Mol Liter enthalten, wie sie durch Mischung von 1 Liter der drei Normallösungen entstehen. Die Zahlen der Tabelle geben den Wert x, also den pro Mol Base von der voranstehenden stärkeren Säure verbrauchten Anteil:

Teilungsverhältnis von zwei Säuren auf eine Base, beobachtet von Ostwald (1878), berechnet von Arrhenius (1889).

	beobachtet	berechnet
$HNO_3 : Cl_2CH \cdot COOH$	0,76	0,70
$HCl : Cl_2CH \cdot COOH$	0,74	0,70
$CCl_3COOH : Cl_2CH \cdot COOH$	0,71	0,70
$CHCl_2COOH : CH_3CH(OH)COOH$	0,91	0,95
$CCl_3COOH : CH_2ClCOOH$	0,92	0,92
$CCl_3COOH : HCOOH$	0,97	0,96
$HCOOH : CH_3CH(OH)COOH$	0,54	0,55
$HCOOH : CH_3COOH$	0,76	0,77
$HCOOH : C_3H_7COOH$	0,80	0,79
$HCOOH : iso\text{-}C_3H_7COOH$	0,81	0,79
$HCOOH : C_2H_5COOH$	0,79	0,80
$HCOOH : CH_2OHCOOH$	0,44?	0,54
$CH_3COOH : C_3H_7COOH$	0,53	0,53
$CH_3COOH : iso\ C_3H_7COOH$	0,53	0,53

Den komplizierteren Fall, die Wechselwirkung einer schwachen Säure mit beliebigen, nicht äquivalenten, Konzentrationen des Salzes einer anderen schwachen Säure ($b = c_1 \lesseqgtr c_2$), hat Wolf[1]) mittels Leit-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 226 (1902).

fähigkeitsstudien untersucht, und in bester Uebereinstimmung mit der für diesen Fall leicht zu vereinfachenden Formel (18) befunden.

Indikatoren.

Eine Anzahl schwacher Elektrolyte besitzt die Eigentümlichkeit, dass der undissociierte Teil und seine Ionen sehr verschiedene Farbe besitzen, oder dass überhaupt nur eine von beiden gefärbt ist.

Sind die Stoffe, die im undissociierten und dissociierten Zustand verschiedene Farben besitzen, recht schwache Elektrolyte, so sind sie als „Indikatoren" verwendbar. Diese Bedingung bringt es mit sich, dass ausschliesslich Basen und Säuren hierzu gehören, nicht aber die fast stets stark dissociierten Salze.

Bei der Verwendung eines Indikators handelt es sich darum, zu erkennen, ob eine Lösung neutral ist, d. h. ob sie H·- oder OH′-Ionen im Ueberschuss enthält. Ist der Indikator 1. eine Säure, so wirken H·-Ionen seiner Dissociation entgegen, machen also seine Anionen verschwinden, während OH′-Ionen (durch „Salzbildung" mit ihm) seine Anionen erzeugen; ist der Indikator dagegen 2. eine Base, so wirken H·-Ionen salzbildend mit ihm, erzeugen also seine Kationen, während OH′-Ionen seine Dissociation zurückdrängen, d. h. die Kationen in die undissociierte Substanz überführen.

Es ist kaum nötig beizufügen, dass für die Farbänderung nur die Anionen der sauren, oder die Kationen der basischen Indikatoren in Frage kommen, da ja weder das H·- noch das OH′-Ion eine Farbwirkung besitzt, wie die Existenz farbloser Säuren und Basen beweist (s. S. 155).

Die Theorie der Indikatorenwirkung lässt sich nun an der Hand der eben entwickelten Gleichungen durchführen, wenn man nur bedenkt, dass auch hier die Konkurrenz um eine Base seitens zweier Säuren vorliegt, von denen die eine die Indikatorsäure ist, oder die Konkurrenz um eine Säure seitens zweier Basen, deren eine die Indikatorbase ist.

Ein Beispiel wird die Verhältnisse veranschaulichen: Es handele sich um die Titration von Dichloressigsäure ($k_1 = 5{,}1 \cdot 10^{-2}$) mittels der Indikatorsäure p-Nitrophenol ($k_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$). (Wir werden nachher ersehen, dass man in diesem Falle zweckmässiger einen anderen Indikator wählen würde.) Das Nitrophenol ist eine schwache Säure, welche für sich in Wasser so wenig dissociiert ist, dass die intensiv gelbe Farbe der Nitrophenolanionen kaum zum Vorschein kommt, bei

Hinzufügen von Base, d. h. OH'-Ionen jedoch so gut wie vollständig in (H_2O und) Nitrophenolsalz, d. h. Nitrophenolanionen, übergeführt wird und so Gelbfärbung veranlasst.

Wir wollen nun annehmen, dass wir 100 cm³ einer Dichloressigsäurelösung von der Konzentration $2c_1$ (pro Liter) mit einem Zusatz von Nitrophenol, der diesem die Konzentration $2c_2$ (pro Liter) gibt, durch eine äquivalente starke Base, z. B. Kalilauge, also ebenfalls von der Konzentration $2c_1$, titrieren. Wir setzen nun so viel Lauge zu, wie gerade der Dichloressigsäure äquivalent ist[1]), und wenden die allgemeine Aviditätsformel (s. S. 211, Formel [18]) an, um zu ermitteln, wie viel von der Lauge an die Dichloressigsäure (Säure$_1$), wie viel an das Nitrophenol (Säure$_2$) fällt, da dies ja die beiden um die Base konkurrierenden Säuren sind.

Für unseren Fall ist $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{5{,}1 \,.\, 10^{-2}}{1{,}2 \,.\, 10^{-7}} = 4{,}25 \,.\, 10^5$, ferner $b = c_1$; durch Einsetzen dieser Werte in die Formel (18) und Vernachlässigung von 1 neben K, schliesslich unter der Annahme, dass die Indikatorkonzentration $c_2 = \frac{c_1}{1000}$ sei, was den praktisch angewandten Mengenverhältnissen etwa entsprechen wird, finden wir für den Anteil $1 - x$, der von der zugesetzten Base dem Nitrophenol überlassen wird, rund $\frac{5}{1\,000\,000}$. Es werden also von der Dichloressigsäure 999 995 Milliontel durch die Konzentration c_1 der Base neutralisiert, und $\frac{5\,c_1}{1\,000\,000}$ kommen auf die Konzentration c_2 des Nitrophenols, die $= \frac{c_1}{1000}$ vorausgesetzt ist. Es sind dann also erst $\frac{5}{1000}$ des Nitrophenols neutralisiert, d. h. $0{,}005\,c_2$ ist der Titer der gelben Nitrophenolanionen. Wird nunmehr noch ein Tropfen (= ca. 0,04 cm³) der Titrierlauge von der Konzentration $2c_1$ zugesetzt, so werden damit $0{,}04 \,.\, 2c_1 = 0{,}080\,c_1$ Millimol Basis zugebracht, während in den ca. 200 cm³ des Titriergemisches noch $\frac{200 \times 5 \,.\, c_1}{1\,000\,000} = 0{,}001\,c_1$ Millimol freier Dichloressigsäure übrig waren. Selbst wenn also jetzt sämtliche Dichloressigsäure vorweg neutralisiert würde, so blieben noch $0{,}079\,c_1 = 79\,c_2$ Millimol Lauge für die Neutralisation von Nitrophenol

[1]) Dadurch sind die ursprünglichen Konzentrationen $2c_1$ und $2c_2$ wegen Volumverdoppelung auf die halben Beträge c_1 und c_2 gesunken.

übrig, von dem in den 200 cm^3 noch nahe die gesamten 200 c_2 Millimol unneutralisiert vorhanden sind. Es werden nun also (abgesehen von Hydrolyse) in unseren 200 cm^3 Titrierflüssigkeit etwa 79 c_2 Millimol Nitrophenolsalz entstehen, was einen Titer von $\frac{79\ c_2}{200}$ = ca. 0,04 c_2 Normalität an gelben Nitrophenolanionen bedeutet. Einen Laugentropfen früher war der Titer = 0,005 c_2, er ist also durch diesen Tropfen auf das ca. 80fache gestiegen.

Die Rechnung lehrt, dass es von Wichtigkeit ist, den Indikator von recht kleiner Dissociationskonstante k_2 zu wählen, damit er vor der Neutralisation der stärkeren Säure nicht bereits merkliche Mengen der Basis erhalte; je schwächer die zu titrierende Säure, um so viel schwächer muss auch der Indikator sein, da nach der Aviditätsformel das Konstantenverhältnis massgebend ist. Auch darf die Indikatorkonzentration nicht zu gross sein, damit nicht die Massenwirkung seine Schwäche kompensiere; andererseits aber ist es auch nicht vorteilhaft, die Konzentration zu klein zu wählen, damit auch der erste überschiessende Tropfen der Titrierflüssigkeit zur Bildung der farbigen Indikatorionen möglichst ausgenutzt werde. Als Optimum darf deshalb gelten, dass die absolute Indikatormenge äquivalent der in einem Tropfen der Titrierflüssigkeit enthaltenen Säure- oder Basismenge sei, was man z. B. erreicht, wenn man von einer der Titrierflüssigkeit äquivalenten Indikatorlösung einen Tropfen dem Reaktionsgemisch zusetzt.

Die Wahl eines Indikators von recht kleiner Dissociationskonstante, z. B. Phenolphtalein, bedingt aber, dass die zur Neutralisation gebrauchte Base stark sei. Denken wir z. B., wir titrierten unsere Säure mit Phenolphtalein als Indikator und Ammoniak als neutralisierender Base, so würde in den ersten Stadien der Titration bis nahe zur Neutralität wesentlich das Ammoniumsalz der zu titrierenden Säure entstehen, und so würden sich die ersten Spuren von überschüssigem Ammoniak in Gegenwart einer überlegenen Quantität von Ammoniumionen befinden, die (gemäss S. 194) daher nur sehr wenig OH'-Ionen in die Lösung bringen und die Indikatorsäure nicht erheblich zu dissociieren im stande wären, oder, wie man es auch ausdrücken kann, das Ammonsalz des Indikators wird weitgehend hydrolytisch gespalten, was auf eine Nichtbildung seiner farbigen Ionen hinauskommt. In solchen Fällen würde also erst durch erheblichen Ueberschuss des Ammoniaks allmählich genug Indikatorammonsalz entstehen, um die Farbänderung deutlich zu machen,

der Neutralisationspunkt wäre also unscharf. Man sieht so, dass zur Titration schwacher Basen keine sehr schwachen Indikatorsäuren brauchbar sind, sondern möglichst starke (immer jedoch viel schwächere als die bei der Titration beteiligte Säure). Solche stärkeren Indikatorsäuren sind z. B. Nitrophenol und Methylorange. Dagegen ist zur Titration schwacher Säuren ein sehr schwach saurer (oder natürlich ein stark basischer) Indikator wie Phenolphtalein notwendig, damit der Indikator in seiner Konkurrenz mit der anderen Säure nicht schon vor der Neutralisation dieser mit Erfolg (d. h. Anionen bildend) eingreife.

Daraus lässt sich folgende Regel für die Wahl der Indikatorsäuren (Indikatorbasen sind nicht in Anwendung) ableiten: sind zu titrieren:

1. starke Säure und starke Base — Indikator beliebig,
2. starke Säure und schwache Base — Indikator möglichst stark (Methylorange, Nitrophenol),
3. schwache Säure und starke Base — Indikator möglichst schwach (Phenolphtalein, Lackmus),
4. schwache Säure und schwache Base — zu vermeiden, da Farbumschlag bei jedem Indikator unscharf.

Wie wichtig die genaue Kenntnis der Elektrolytgleichgewichte für diese Verhältnisse ist, zeigt folgende Frage: welcher Indikator ist zu wählen, um eine salmiakhaltige Salzsäure mit Kalilauge zu titrieren?

Da Fall 1 vorliegt, könnte man meinen, dass man beliebig entscheiden dürfe, und würde den Indikator Phenolphtalein als den mit der schärfsten Farbänderung anwenden, da Kalilauge sonst stets damit gut titrierbar ist; in diesem Falle ist aber zu bedenken, dass die $NH_4^{\cdot}$-Ionen des Salmiakzusatzes die grosse OH'-Konzentration des ersten Kaliüberschusses durch Bildung von undissociiertem Ammoniak vernichten, und dass Phenolphtalein zur Salzbildung (Rotfärbung) viel OH' verlangt. Es ist deshalb ein stärker saurer Indikator notwendig, um einen scharfen Umschlag zu erzielen. Der Fall 1 ist daher so zu modifizieren:

Enthält die Lösung ein Salz mit schwachem Kation, so entsprechen die Gleichgewichtsverhältnisse dem Fall 2, enthält die Lösung ein Salz mit schwachem Anion, so geht er in Fall 3 über.

Heterogene elektrolytische Gleichgewichte.

Es ist hier nicht wohl möglich, die elektrolytischen Gleichgewichte nach allen Richtungen erschöpfend zu behandeln, darum sei

nur auf einen Fall noch eingegangen, der für die analytische Chemie von fundamentaler Bedeutung ist, nämlich den, dass die Konzentration eines Elektrolyten durch seine Löslichkeit begrenzt wird. Formal werden solche Gleichgewichte einfacher, weil die Konzentration oder aktive Masse des Stoffes, der im Zustande der Sättigung vorhanden ist und durch Anwesenheit seiner festen Form im Sättigungszustande festgehalten wird, dadurch unveränderlich wird. Einen Stoff von immer konstanter Konzentration haben wir bereits in dem Elektrolyten „Wasser" kennen gelernt, dessen Ionenprodukt, die Wasserkonstante k_w, konstant ist, weil das undissociierte Wasser immer nahezu die gleiche Konzentration besitzt. Ganz dasselbe gilt auch für das Ionenprodukt irgend eines Stoffes, dessen Sättigung aufrecht erhalten bleibt; denn dann enthält (nach dem Nernst'schen Verteilungssatz) die Lösung unter allen Umständen eine (für konstante Temperatur) gleichbleibende[1]) Konzentration l an undissociiertem Elektrolyten. Da nun nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt seiner Ionen $M^{n\cdot}$ und $A^{m'}$

$$(M)^n \,.\, (A)^m = k \,.\, l = L$$

ist, worin wir L mit Ostwald als das „Löslichkeitsprodukt" (oder als das Ionenprodukt) bezeichnen wollen, so sehen wir aus dieser Formel sofort, welchen Effekt der Zusatz eines z. B. in Bezug auf M gleichionigen Elektrolyten ausübte: es entsteht zunächst mehr undissociierter Stoff $M_n A_m$, da aber die Lösung hieran schon vorher gesättigt war, so fällt soviel aus, bis das mit dem Zusatz nicht gemeinsame Ion A so weit vermindert ist, dass seine Konzentration, obiger Gleichung entsprechend,

$$(A)^m = \frac{L}{(M)^n}$$

geworden ist, also bei vergrössertem M entsprechend kleiner als anfangs wird.

Diese Ueberlegung verdanken wir Nernst[2]) und eine ausführliche experimentelle Prüfung Noyes[3]), sowie auf ganz anderem Wege, nämlich durch Messung von Konzentrationsketten, Goodwin[4]). Die quantitative Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung

---

[1]) Durch die Anwesenheit anderer Elektrolyte wird allerdings das lösende Medium etwas verändert. Vgl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **31**, 197 (1899).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 372 (1889).

[3]) Ibid. **6**, 241 (1890).

[4]) Ibid. **13**, 588 (1894).

leidet noch unter der Unsicherheit, mit der die Ionenkonzentrationen in starken Elektrolyten (s. S. 227 ff.) belastet sind, doch ist sie ausreichend, um das Gesetz der Löslichkeitsbeeinflussung als richtig zu kennzeichnen. Insbesondere lehrt die nachstehende kleine Tabelle aus Messungen von Noyes, dass äquivalente Zusätze des einen oder anderen Ions auf die Löslichkeit eines binären Elektrolyten gleich wirksam sind:

Löslichkeit von Thallochlorid (25°).
(Noyes 1890.)

Konzentration des Zusatzes:	Zusatz: $TlNO_3$	Zusatz: HCl
0	0,0161	
0,0283	0,0083	0,0084
0,0560	0,0057	0,00565
0,147	0,0033	0,0032

Bei sehr wenig löslichen Salzen, wie AgCl, darf man die in Lösung befindliche Menge wegen ihrer grossen Verdünnung als nahezu völlig dissociiert ansehen, so dass nur ein minimaler Betrag der gelösten Menge undissociierte Substanz, die Hauptmenge dagegen Ionen sind. Wird also z. B. durch HCl- (d. h. Cl'-)Zusatz zu einer gesättigten AgCl-Lösung deren Ag-Ionenkonzentration etwa auf $^1/_{10}$ herabgedrückt, so ist dies so gut wie gleichbedeutend damit, dass die Gesamtmenge des in Lösung befindlichen Silbers ($Ag^{\cdot}$-Ionen + undissoc. AgCl) auf $^1/_{10}$ herabgesetzt wird, obwohl genau genommen die Menge des undissociierten AgCl durch den Zusatz in ihrer Konzentration gar nicht geändert wird.

Denken wir uns nun umgekehrt eine Mischung von zwei Elektrolyten, die je ein Ion eines schwerlöslichen Stoffes enthalten, z. B. $AgNO_3$ und KCl, und fragen wir nach den Bedingungen, wann und wie viel des schwerlöslichen Stoffes sich bildet:

In jedem Falle wird die Menge des undissociierten AgCl

$$k \,.\, (AgCl) = (Ag^{\cdot})\,(Cl');$$

sind entweder die $Ag^{\cdot}$- oder die Cl'-Ionen oder schliesslich beide Ionen sehr verdünnt, so kann die daraus entstehende Konzentration (AgCl) kleiner sein, als zur Sättigung erforderlich; dann entsteht kein Niederschlag von AgCl; erst wenn $(Ag^{\cdot})(Cl') \gtrless L$ wird, kann sich festes AgCl abscheiden, von da an bringt jedoch eine Vermehrung der einen

oder anderen Ionenart keine Erhöhung des Ionenprodukts mehr hervor, der Wert L ist sein Maximalwert. Sind beide Ionen in gleicher Menge vorhanden, so ist $(Ag^{\cdot}) = (Cl') = \sqrt{L}$ die Löslichkeit (genau genommen: nach Abzug des undissociierten AgCl) des Chlorsilbers im Wasser. Die Grösse dieses für die verschiedenen Stoffe natürlich verschiedenen Löslichkeitsprodukts L ist für die Bildung und Umsetzungserscheinungen der Niederschläge von ausschlaggebender Bedeutung [1]). Einige Beispiele werden dies zeigen:

Wenn AgCl sich mit KJ umsetzt, so entsteht AgJ und KCl. Wie weit geht diese Reaktion?

In der gemeinsamen Lösung der 4 Stoffe erfordert das $Ag^{\cdot}$, Cl'-Gleichgewicht:

$$(Ag^{\cdot}) = \frac{L_{AgCl}}{(Cl')}$$

und das $Ag^{\cdot}$, J'-Gleichgewicht:

$$(Ag^{\cdot}) = \frac{L_{AgJ}}{(J')},$$

also wird

$$\frac{L_{AgCl}}{L_{AgJ}} = \frac{(Cl')}{(J')} = K.$$

Die Umsetzung geht also so weit, bis das Verhältnis der (Cl') : (J')-Ionen den konstanten Wert K des Quotienten der beiden Löslichkeitsprodukte erreicht hat. Benutzt man daher zur Fällung einer beliebigen $Ag^{\cdot}$-Lösung ein Kaliumchlorid-jodid-Gemisch vom Mischungsverhältnis $(Cl') : (J') = L_{AgCl} : L_{AgJ}$, so fallen auch in diesem Verhältnis die beiden schwerlöslichen Salze aus, bis die nachbleibende $(Ag^{\cdot})$-Konzentration den beiden Löslichkeitsprodukten genügt. Fügt man weiter zu diesem Gleichgewicht KJ hinzu, so würde das Gleichgewichtsverhältnis $(Cl') : (J')$ gestört werden, deshalb wird so lange die Reaktion $AgCl + J' = AgJ + Cl'$ stattfinden, bis wiederum der alte Wert $(Cl') : (J')$ entsteht, aber auch umgekehrt verwandelt KCl-Zusatz etwas AgJ in AgCl unter Erzeugung von J'. Dieser letztere Vorgang wird jedoch nur in sehr geringem Masse stattfinden müssen, um die J'-Konzentration auf den Gleichgewichtsbetrag zu erhöhen, da L_{AgJ} viel kleiner als L_{AgCl} ist; dieses beträgt nach Goodwin [2]) $1{,}56 \cdot 10^{-10}$, jenes $0{,}94 \cdot 10^{-16}$, so dass das Gleichgewichtskonzentrationsverhältnis $(Cl') : (J') = 1\,600\,000$ betragen muss. Daraus geht hervor, dass, praktisch gesprochen, selbst

[1]) Siehe besonders Findlay, Zeitschr. physik. Chem. **34**, 413 (1900).
[2]) l. c.

bei den höchsten Chlorkaliumkonzentrationen keine merklichen Mengen von Jodkalium übrig bleiben, sondern so gut wie gänzlich zur Umwandlung von AgCl in AgJ verbraucht werden [1]).

Von einem ganz gleichen Fall macht man z. B. bei der Volhardschen Chloridtitration mit Silberlösung unter Chromatzusatz Anwendung in der analytischen Praxis: sowohl Silberchromat wie -chlorid sind schwer löslich, jedoch letzteres erheblich schwerer als jenes, so dass das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentrationen $(CrO_4'') : (Cl')$ sehr gross ist; so lange nun in der zu titrierenden Lösung neben wenig (als Indikator dienenden) CrO_4'' viel Cl' vorhanden ist, kann bei Zusatz von $Ag^{\cdot}$-Ionen lediglich AgCl ausfallen, bis schliesslich dadurch so viel Cl' aus der Lösung entfernt ist (praktisch gesprochen: alles), dass die Chromationen nunmehr an der Fällung teilnehmen und deshalb das tiefbraune Silberchromat neben dem weissen Silberchlorid entsteht. Umgekehrt setzt sich der braune Niederschlag von Ag_2CrO_4 in jeder Lösung, die merkliche Konzentration an Chlorid enthält, vollständig in AgCl und lösliches Chromat um, eine Thatsache, der man sich bei Meerestiefenlotungen mit dem Patentlot bedient: man benutzt nämlich einseitig geschlossene, innen mit Silberchromat bedeckte Glasröhren und senkt sie in die Meerestiefe. Soweit das Meerwasser, dem Druck der Tiefe entsprechend, in das Rohr eindringt, verwandelt es das Silberchromat in weisses Chlorid, und die braun-weisse Grenze zwischen beiden lässt die Kompression berechnen, unter dem die Luft im Rohr an der tiefsten Stelle gestanden hatte.

Hat man umgekehrt zwei annähernd gleich schwerlösliche Salze desselben Metalls im Gleichgewicht mit einer Lösung, so muss unter allen Umständen in der Lösung auch eine annähernd gleiche Konzentration der fällenden Anionen bestehen, oder falls sie nicht besteht, durch Umwandlung des einen Niederschlags in den anderen hergestellt werden.

Ist z. B. in einer Silbernitratlösung Chlorsilber vorhanden und man fällt nun die Silberionen des Nitrats mit Hilfe von KCNS aus, so erhält man AgCNS als zweiten Niederschlag. So lange die Ausfällung des Silbers noch nicht vollständig ist, wird die Lösung keine Rhodanionen enthalten können, sowie jedoch der erste Ueberschuss von Rhodanionen hinzukommt, wird das Gleichgewicht mit dem AgCl gestört, da plötzlich das Verhältnis $(CNS') : (Cl')$ in der Lösung sehr zu

[1]) Falls die Niederschläge feste Lösungen miteinander bilden, so ändern sich die Verhältnisse; vgl. F. W. Küster und Thiel, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 81; **23**, 25; **24**, 1; **33**, 129 (1899—1903).

Gunsten des CNS′ verschoben wird; das Gleichgewicht stellt sich dann so wieder her, dass das Zuviel an CNS′-Ionen sich mit AgCl′ unter Bildung von AgCNS- und Cl′-Ionen umsetzt, bis das nötige (Cl′):(CNS′)-Konzentrationsverhältnis hergestellt ist. Infolgedessen kann ein Rhodanüberschuss nicht sofort durch die Ferriindikatorreaktion nachgewiesen werden, und um dies zu erzielen, also um die Umsetzung des Rhodanids mit dem AgCl zu verhindern, muss die Volhardsche Chlortitrationsmethode das AgCl vor dem Rhodanzusatz durch Filtration entfernen.

Je grösser das Löslichkeitsprodukt oder die Löslichkeit eines Niederschlages ist, um so höher muss auch bei gegebener Konzentration des einen seiner Ionen die der anderen, im „Fällungsmittel" enthaltenen, werden, ehe die Ausscheidung des Niederschlags erfolgt.

Die Extreme der Schwerlöslichkeit bilden wahrscheinlich die Sulfide, welche als fällende Ionen die Schwefelionen S″ brauchen. Diese S″-Ionen sind in höchster Konzentration in den Alkalisulfiden enthalten, merklich weniger der Hydrolyse wegen im Ammoniumsulfid, viel weniger im Schwefelwasserstoff, der nach Walker[1]) nur eben messbar in die Ionen H· und HS′ zerfällt; eine 0,1 n H_2S-Lösung, die beinahe an H_2S von 1 Atm. Druck gesättigt ist, enthält nur 0,000075[2]) Mol HS′-Ionen pro Liter, die ihrerseits, und zwar in ausserordentlich kleinem Masse nach der Gleichung $HS' = H' + S''$ weiter dissociiert sind. Die Konzentration der S″-Ionen ist also in H_2S-Lösung schon ausserordentlich klein und wird noch viel kleiner, wenn man Säure hinzusetzt, durch deren H·-Ionen die HS′-Ionen auf Konzentrationsgrössenordnungen von etwa 10^{-9} zurückgedrängt werden. Trotzdem erreichen mit der hieraus resultierenden über alle Begriffe kleinen S″-Konzentrationen eine ganze Reihe von Metallen ihr Löslichkeitsprodukt so bequem, dass sie sogar aus ihren allerverdünntesten Lösungen noch ausgefällt werden.

Nach diesen Sulfidlöslichkeiten gruppiert man, wie wir jetzt einsehen, den qualitativen Analysengang; denn

1. die allerunlöslichsten Sulfide entstehen noch mit den wenigen S″-Ionen einer stark sauren Schwefelwasserstofflösung, sich also auch in Säuren nicht lösen (Pb, Ag, Hg, Cu, Bi, As, Pt, Au). Sie entsenden also so wenig S″-Ionen in die Lösung, dass mit ihnen selbst die hohe H·-Konzentration von starken Säuren kein H_2S erzeugt.

---

[1]) Z. **32**, 137 (1900); Journ. Chem. Soc. **77**, 5.

[2]) $= \sqrt{5{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1}$ (s. S. 182).

2. Die sehr wenig löslichen Sulfide (Cd, Sn, Sb) fallen zwar aus stark saurer Lösung teilweise aus, doch nicht ganz vollständig, d. h. mit der äusserst geringen S''-Konzentration geben sehr geringe Metallionenkonzentrationen keine Fällung mehr, oder die Sulfide lösen sich (bilden H_2S) durch konzentrierte Säuren.

3. Die merklich löslichen Sulfide (Zn, Co, Ni) fallen nur aus neutralen oder mit schwachen Säuren angesäuerten H_2S-Lösungen, aber meist erst vollständig, wenn man z. B. durch Natriumacetat (s. S. 194) die $H^{\cdot}$-Konzentration der freiwerdenden Säure verringert, daher die HS'- und S''-Konzentrationen hebt.

4. Die erheblich löslichen Sulfide (Mn, Fe) verlangen zu ihrer Fällung hohe S''-Konzentration, die nur in alkalischer (d. h. sehr $H^{\cdot}$-armer Lösung (Ammoniumsulfid, Natriumsulfid) erreichbar sind; selbst schwache Säuren wie Essigsäure besitzen genug $H^{\cdot}$-Ionen, um mit dem S''-Ion des in Wasser gelösten Sulfids H_2S zu bilden, also das Sulfid aufzulösen.

Interessant ist auch das Verhalten der schwerlöslichen Oxyde und Hydroxyde, die, soweit sie sich in Wasser lösen, ausser den betreffenden Kationen die Anionen O'' resp. OH' produzieren. Da nun wegen der Anwesenheit des Wassers die Gleichgewichtsbedingung $(H^{\cdot})^2 . (O'') = k$ resp. $(H^{\cdot}) . (OH') = k_w$ (s. S. 183) immer erfüllt sein muss, und dies k von extremer Kleinheit ist, so genügen hier meist schon die $H^{\cdot}$-Konzentrationen der schwächsten Säuren zur Auflösung des schwerlöslichen Oxyds unter H_2O-Bildung. Nur die allerschwerstlöslichen Oxyde (und Hydroxyde) werden daher in Säuren nicht annähernd quantitativ gelöst, namentlich wenn gleichzeitig die Säure schwach ist.

Dieser Fall ist z. B. von Jaeger[1]) beim Lösen von HgO in H_2F_2 gefunden worden, wo sich das im Lösungsgleichgewicht vorhandene Verhältnis von freigebliebener $(H_2F_2) : (HgF_2) = 3{,}6$ im Mittel ergibt. Man sieht leicht, dass dies Gleichgewicht nichts anderes als ein hydrolytisches ist, welches sich von den früheren nur dadurch unterscheidet, dass die durch Einwirkung von H_2O auf das Salz HgF_2 freiwerdende Base HgO ihre Sättigungskonzentration erreicht und deshalb mit konstanter aktiver Masse in die Gleichung (15) (S. 206)

$$\frac{(\text{Säure}) . (\text{Base})}{(\text{Salz})} = \text{Hydrolysenkonstante } k = \frac{(H_2F_2) . (HgO)}{(HgF_2)}$$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 26 (1901).

eingeht, so dass in der That, wie gefunden, $(H_2F_2) : (HgF_2)$ einen konstanten Wert (3,6) besitzt[1]).

Die Auflösung eines Niederschlages durch Zusätze ist meist dadurch bedingt, dass ein Ion des Zusatzes sich mit einem Ion des schwerlöslichen Stoffes zu einem undissociierten Körper verbindet und dadurch sein Löslichkeitsprodukt stört:

Haben wir z. B. eine Suspension von $BaCO_3$ in Wasser, so befinden sich so viel $Ba^{\cdot\cdot}$- und $CO_3^{\prime\prime}$-Ionen im Wasser gelöst, dass

$$(Ba^{\cdot\cdot}) : (CO_3^{\prime\prime}) = L_{BaCO_3} \text{ ist.}$$

Ein Zusatz von Säure, $H^{\cdot}$-Ionen, bildet dann mit den schwachen $CO_3^{\prime\prime}$-Ionen undissociierte Kohlensäure, dadurch wird die $CO_3^{\prime\prime}$-Konzentration vermindert, und es wird eine entsprechende Menge des in undissociierter Form gelösten $BaCO_3$'' in Ionen übergehen; dann aber hört der undissociierte Teil auf, gesättigt zu sein und deshalb geht weiteres festes $BaCO_3$ in die Lösung.

Allgemein muss ganz ebenso jeder nicht gar zu unlösliche Niederschlag, der das Anion einer sehr schwachen Säure enthält, durch $H^{\cdot}$-Ionen (Säuren) in Lösung gebracht werden (Carbonate, Sulfide, Cyanide, Phosphate, Oxalate etc. und insbesondere Hydroxyde), indem die Anionen zur Bildung der undissociierten schwachen Säuren, worunter auch das Wasser zählt, verbraucht werden.

Analog erklärt sich die lösende Wirkung von Ammoniak und seinen Derivaten auf viele Schwermetallniederschläge: Die Metallionen werden nämlich in diesen Fällen weitgehend an die Amine zur Bildung komplexer „Ammin"-Ionen addiert und so der Beteiligung am Löslichkeitsprodukt entzogen, das sich dann auf Kosten des undissociierten Teils des gelösten Bodenkörpers und damit auch unter Auflösung dieses wieder herzustellen strebt.

In etwas anderer Weise wirken komplexbildende Ionen, wie Cyan- und Jodionen, auflösend auf die schwerlöslichen Cyanide (Cu, Ag, Cd, Ni etc.) und Jodide (Pb, Hg^{II}, Ag), weil sie deren undissociierten Teil als „Neutralteil"[2]) addieren, so dass der Bodenkörper zur Wiederherstellung seiner Sättigungskonzentration in Lösung treten muss.

Besondere Aufmerksamkeit haben als Curiosa einige Fälle erregt, in denen durch Wechselwirkung eines schwerlöslichen (Schwermetall-)

---

[1]) Woraus nach (15) mittels Kenntnis der Löslichkeit von HgO die Dissociationskonstante von H_2F_2 berechenbar wäre.

[2]) Siehe Abegg und Bodländer, Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 471 (1899).

Oxyds mit einem Neutralsalz basische Reaktion, d. h. Bildung von OH'-Ionen auftritt. Dies ereignet sich z. B. zwischen HgO und KJ.

Die Dissociationstheorie erklärt auch diese Erscheinung sehr einfach: wir denken uns nämlich das Oxyd-Ionengleichgewicht, das, da die Oxyde sich aus Metall- ($M^{\cdot}$) und OH'-Ionen bilden, formuliert werden kann:

$$(M^{\cdot})(OH') = L_O,$$

worin L_O das Löslichkeitsprodukt des Oxyds darstelle. Demnach muss jeder Elektrolyt, der die Kationen ($M^{\cdot}$), sei es zur Bildung einer schwerlöslichen Verbindung (wie AgJ) oder zu einer Komplexbildung (wie HgJ_4'', $Ag(CN)_2'$, PbJ_3', BF_4') in Anspruch nimmt, eine Vermehrung der OH'-Konzentration, also basische Reaktion, bewirken.

So lassen sich u. a. folgende Fälle voraussehen und bestätigen sich an der Erfahrung[1]):

Eintreten basischer Reaktion aus Wechselwirkung neutraler Verbindungen.

(Bersch 1891 [Ostwalds Zeitschr. 8, 383]; Abegg 1903.)

Oxyd	Neutralsalz	Reaktionsprodukt
PbO	(Kalium-)Jodid	PbJ_2
„	„ Bromid	$PbBr_2$
$Fe(OH)_3$	„ Fluorid	FeF_3 (undissoc.) (L)
„	„ Oxalat	$Fe(C_2O_4)_3'''$ (komplex) (L)
$Cu(OH)_2$	„ Tartrat	Fehling-Ion (komplex) (L)
„	„ Rhodanid	Cu-Rhodankomplex (L)
„	„ Thiosulfat	Cu-Thiosulfatkomplex (L)
Ag_2O	„ Jodid	AgJ
„	„ Bromid	AgBr
„	„ Chlorid	AgCl
„	„ Thiosulfat	Ag-Thiosulfatkomplex (L)
HgO	„ Jodid	HgJ_4''-Komplex (L)
„	„ Bromid	$HgBr_4''$-Komplex (L)
„	„ Chlorid	$HgCl_4''$-Komplex (L)
„	„ Oxalat	Hg-oxalatkomplex (L)
„	„ Thiosulfat	Hg-Thiosulfatkomplex
$Cd(OH_2)$	„ Jodid	$(CdJ_2)_n$ } selbstkomplex, sehr wenig dissoc. (L)
„	„ Bromid	$(CdBr_2)_n$ }
„	„ Chlorid	$(CdCl_2)_n$ }
$B(OH)_3$	„ Fluorid	BF_4'-Komplex (L)

[1]) Heinrich Biltz meint in seiner „experimentellen Einführung in die anorganische Chemie“ (Kiel 1898) S. 86, dass HgO + 2 KCN wohl die einzige

Alle diese Reaktionsprodukte reagieren natürlich nicht mit Laugen unter Abscheidung von Metallhydroxyden.

Ein umgekehrtes Curiosum, das Auftreten einer sauren Reaktion bei der Vermischung von neutralem $AgNO_3$ mit basisch reagierendem Na_2HPO_4 wird ganz analog durch die Ionentheorie erklärt: Das letztere Salz enthält nämlich die Ionen $Na^{\cdot}$ und HPO_4'', und dieses Anion dissociiert sich unter Abspaltung von $H^{\cdot}$-Ionen gemäss der Gleichung

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4'''$$

Diese Dissociation ist jedoch ausserordentlich gering, so lange durch die Hydrolyse des Na_2HPO_4 wegen der Schwäche des letzteren merkliche Mengen von OH'-Ionen vorhanden sind.

Da jedoch gemäss voriger Gleichung nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(H^{\cdot}) = k \cdot \frac{(HPO_4'')}{(PO_4''')}$$

die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen durch Verminderung der PO_4'''-Ionen wächst und die $Ag^{\cdot}$-Ionen diese PO_4'''-Ionen unter Ausfällung von Ag_3PO_4 entfernen, so muss die Zufügung von $AgNO_3$ hiernach saure Reaktion hervorrufen.

Im übrigen ist das Auftreten von basischer Reaktion absolut analog dem Auftreten von saurer Reaktion, wenn man ein neutrales Salz wie $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$ benutzt, um mit seinen Kationen (unter Erzeugung schwerlöslicher Sulfide) aus H_2S die S''-Ionen fortzunehmen und so dessen Wasserstoff zur Ionenbildung zu zwingen, was man gewöhnlich als Zersetzung der Salze und Freimachen seiner Säure durch H_2S bezeichnet. Statt H_2S kann natürlich jede schwache Säure dienen, die sehr schwerlösliche Metallverbindungen gibt, d. h. solche, deren gesättigte Lösung sehr wenige Metallionen enthält. Der eben aufgeführte Fall der Na_2HPO_4 ist also nur ein Spezialfall dieser allgemeinen Erscheinung.

Auch die Salze sehr schwerlöslicher Hydroxyde, wie die von Al''', Cr''', Fe''' erzeugen ja saure Reaktion aus dem neutralen Wasser,

derartige Reaktion sei. Die obige ionentheoretische Betrachtung des Falles ergibt jedoch, wie man sieht, sehr viele derselben. Die noch viel zahlreicheren Fälle, wo mittels KCN infolge von Komplexbildung basische Reaktion eintritt, sind absichtlich fortgelassen, da sie wegen der schon basischen Reaktion des KCN nicht so auffällig sind, wie obige mit absolut neutralen Salzen hervorgerufene. Bei den in der Tabelle mit (L) bezeichneten Fällen tritt Lösung des Oxyds ein, bei den anderen Umwandlung in ein schwerer lösliches Salz.

weil ihr Kation dessen OH' verbraucht, eine Erscheinung, die wir bereits als Hydrolyse kennen gelernt haben.

Das Gemeinsame aller dieser Reaktionen ist also, dass die mit OH' resp. H' verbundenen Metalle resp. Säureanionen in der entstehenden Verbindung (Niederschlag, Komplex, undissociierter Stoff) in erheblich geringerer Konzentration enthalten sind.

Heterogene Gleichgewichte können auch bei der Hydrolyse auftreten, wie die Wirkung des Wassers auf Zinn-, Plumbi-, Wismut-, Antimon-, die stark dissociierten Mercuro- und Mercurisalze (Nitrate, Chlorate) zeigt. Die OH'-Ionen des Wassers treten hier mit den sehr schwachen Kationen zu schwerlöslichen basischen Salzen zusammen, die sich abscheiden, sowie die Hydrolyse solche Mengen davon erzeugt hat, dass ihre Sättigungskonzentration überschritten wird. Auch hier tritt natürlich saure Reaktion (H'-Ionen) auf und setzt der Hydrolyse eine Schranke.

Die hydrolysierenden OH'-Ionen können durch Säurezusatz von Anfang an so vermindert werden, dass keine merkliche Hydrolyse, also auch keine Abscheidung basischer Salze erfolgt, wovon ebenfalls in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht wird.

Da die Fällungsreaktionen, somit die heterogenen Ionengleichgewichte, eine hervorragende Rolle in der analytischen Chemie spielen, so ist die zahlenmässige Kenntnis der Löslichkeitsprodukte L_s für die verschiedenen Niederschläge von grösster Bedeutung. Eine Reihe von Bestimmungen dieser Art sind von Goodwin[1]), Immerwahr[2]), Noyes[3]), Kohlrausch und Rose[4]), Bodländer[5]), Sherrill[6]), v. Ende[7]), Küster und Thiel u. a.[8]) gemacht worden, und es seien daraus folgende Zahlen angeführt:

Sättigungsionenkonzentrationen und Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Salze.

Ag_2O	$Ag' = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$L_s =$ —	—
$AgJO_3$	$= 1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$= 3{,}6 \cdot 10^{-8}$	
AgCl	$= 1{,}25 \cdot 10^{-5}$	$= 1{,}56 \cdot 10^{-10}$	(25°)
AgSCN	$= 1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$= 1{,}2 \cdot 10^{-12}$	

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 641 (1894).
[2]) Zeitschr. f. Elchem. **7**, 477 (1901).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 241 (1890); **42**, 336 (1903).
[4]) Ibid. **12**, 241 (1893). — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 474 (1902).
[6]) Zeitschr. physik. Chem. **43** (1901).
[7]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 129 (1901).
[8]) Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 57 (1900) und **33**, 129 (1903); siehe auch Wilsmore, Zeitschr. physik. Chem. **35**, 305 (1900).

AgBr	Ag·	$= 6{,}6 \cdot 10^{-7}$	$L_s = 4{,}35 \cdot 10^{-13}$	(25°)
AgJ	„	$= 1{,}0 \cdot 10^{-8}$	„ $= 1{,}0 \cdot 10^{-16}$	„
Ag_2CrO_4	„	$= 1{,}7 \cdot 10^{-4}$	„ $= 1{,}0 \cdot 10^{-11}$	(18°)
TlCl	Tl·	$= 1{,}6 \cdot 10^{-2}$	„ $= 2{,}65 \cdot 10^{-4}$	(25°)
TlBr	„	$= 2{,}0 \cdot 10^{-3}$	„ $= 4{,}0 \cdot 10^{-6}$	„
TlBr	„	$= 8{,}7 \cdot 10^{-3}$	„ $= 7{,}6 \cdot 10^{-5}$	(68,5°)
TlSCN	„	$= 1{,}5 \cdot 10^{-2}$	„ $= 2{,}25 \cdot 10^{-4}$	(25°)
Tl_2SO_4	„	$= 9{,}0 \cdot 10^{-2}$	„ $= 3{,}6 \cdot 10^{-4}$	
CuCl	Cu·	$= 1{,}1 \cdot 10^{-3}$	„ $= 1{,}2 \cdot 10^{-6}$	
CuBr	„	$= 2{,}0 \cdot 10^{-4}$	„ $= 4{,}15 \cdot 10^{-8}$	
CuJ	„	$= 2{,}25 \cdot 10^{-6}$	„ $= 5{,}1 \cdot 10^{-12}$	
Hg_2Cl_2	$Hg_2^{··}$	$= 1{,}0 \cdot 10^{-6}$	„ $= 3{,}5 \cdot 10^{-18}$	(25°)
Hg_2Br_2	„	$= 7{,}0 \cdot 10^{-8}$	„ $= 1{,}3 \cdot 10^{-21}$	
Hg_2J_2	„	$= 3{,}0 \cdot 10^{-10}$	„ $= 1{,}2 \cdot 10^{-28}$	
Hg_2SO_4	„	$= 8{,}5 \cdot 10^{-4}$	„ $= 3{,}0 \cdot 10^{-10}$	
$HgCl_2$	Hg··	$= 0{,}9 \cdot 10^{-5}$	„ $= 2{,}6 \cdot 10^{-15}$	
$HgBr_2$	„	$= 2{,}7 \cdot 10^{-7}$	„ $= 8{,}0 \cdot 10^{-20}$	
HgJ_2	„	$= 2{,}0 \cdot 10^{-10}$	„ $= 3{,}2 \cdot 10^{-29}$	
$PbCl_2$	Pb··	$= 2{,}0 \cdot 10^{-2}$	„ $= 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	
$PbBr_2$	„	$= 2{,}0 \cdot 10^{-2}$	„ $= 6{,}0 \cdot 10^{-6}$	
PbJ_2	„	$= 1{,}8 \cdot 10^{-3}$	„ $= 1{,}0 \cdot 10^{-7}$	
$PbSO_4$	„	$= 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	„ $= 2{,}2 \cdot 10^{-8}$	

Anomalie der starken Elektrolyte.

Während im Vorhergehenden in einer grossen Reihe von Anwendungen das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion zwischen Ionen und undissociierten Stoffen an der Erfahrung, man kann wohl sagen glänzend, sich bewährt hat, scheint es bei einem besonders einfachen und wichtigen Fall, nämlich bei der Dissociation der sogenannten starken Elektrolyte, d. h. der Salze, der starken Säuren und Basen, vollständig zu versagen; sei es nämlich, dass man die Dissociationsgrade dieser Elektrolyte aus der Leitfähigkeit $\left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)$ oder aus den Gefrierpunkten $\left(\alpha = \frac{i-1}{n-1}\right)$ ableitet, so gelangt man zu Werten für den Ausdruck $\frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$ des Massenwirkungsgesetzes, die für die verschiedenen Konzentrationen c ganz erheblich von der Forderung der Konstanz abweichen und damit beweisen, dass entweder für diese Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz aus irgend einem Grunde zu modifizieren sei, oder aber, dass die Methoden für die Bestimmung des Dissociationsgrades α in diesen Fällen aus irgend welchem Grunde falsche Werte liefern.

Dieser wunde Punkt der Dissociationstheorie ist ganz besonders in jüngster Zeit ausserordentlich intensiv bearbeitet und diskutiert worden, und namentlich verdanken wir Jahn eine Reihe glänzender Präzisionsmessungen, welche auf einem dritten, bisher noch kaum benutzten, weil für normale Genauigkeit zu unempfindlichen Wege, nämlich aus der Messung von Konzentrationsketten, den Dissociationsgrad zu erschliessen bestrebt war.

Es würde uns hier zu weit führen, die theoretischen Erwägungen, welche auf der exakten Anwendung der Thermodynamik basieren, wiederzugeben, namentlich da bis heute das Problem noch keineswegs als gelöst gelten darf. Man ist nämlich einerseits geneigt, anzunehmen, dass in den Lösungen der starken Elektrolyte das Verhältnis der Aequivalentleitfähigkeiten in verschiedenen Konzentrationen deshalb den Dissociationsgrad nicht exakt bestimmen könne, weil die Beweglichkeit der Ionen in den verschiedenen Konzentrationen infolge veränderlicher Reibung in den, bezüglich des Salzgehaltes variierenden, Lösungen, nicht als gleich angenommen werden dürfe, andererseits könnten die osmotischen Methoden (Gefrierpunktserniedrigung etc.) im Stiche lassen. Die Gründe hierfür können sowohl physikalischer wie chemischer Natur sein:

Die physikalischen werden von Nernst, Jahn[1]) darin gefunden, dass zwischen den Ionen und undissociierten Molekeln in der Lösung eine Wechselwirkung besteht, die ihre gegenseitige Unabhängigkeit aufhebt und damit ihren osmotischen Druck anders gestaltet, als es der Konzentration nach dem van't Hoffschen Gesetz entspricht.

Aus der Gültigkeit der osmotischen Gesetze für Nichtelektrolyte und schwache Elektrolyte folgert Jahn, dass eine solche Wechselwirkung zwischen den undissociierten Molekeln vernachlässigt werden darf, und er macht es ferner plausibel, dass auch die Ionen aufeinander ohne wesentlichen Einfluss seien, da die elektrostatischen Anziehungen der ungleichartig geladenen durch die Abstossungen der gleichartigen sich gerade aufheben; es bliebe also nur die Wechselwirkung der undissociierten Molekeln mit den Ionen übrig, die für die osmotischen Druckabweichungen vom van't Hoffschen Gesetz verantwortlich zu machen seien. In welcher mathematischen Form dies zu geschehen habe, ist in der citierten jüngsten Arbeit von Jahn ausgeführt worden;

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **33**, 545; **35**, 1; **37**, 490; **38**, 487; **41**, 257 (1900—1902).

es ergab sich so, dass die Dissociationskonstante nicht durch die Formel

$$\frac{n^2}{N-n} = k, \quad \text{sondern} \quad \frac{n^2}{N-n} \cdot e^{\frac{a(2n-N)}{n_0}} = k$$

dargestellt werden soll, in der N die molekulare Gesamtkonzentration, n die Ionenkonzentration, n_0 die molekulare Konzentration des Lösungsmittels, e die Basis der natürlichen Logarithmen und a die für die genannte Wechselwirkung charakteristische Konstante bezeichnet.

Dass diese Formel sich den Gefrierpunktsbestimmungen gut anpasst, zeigt folgende Berechnung von Jahn an Gefrierpunktsbestimmungen von Abegg über KCl unter Wahl eines passenden a-Wertes:

N:	0,0237	0,0354	0,0469	0,0583	0,0697	
n:	0,0208	0,0302	0,0384	0,0463	0,0525	
$\frac{n^2}{N-n} \cdot e^{\frac{a(2n-N)}{n}}$:	0,132	0,147	0,141	0,141	0,125;	Mittel: 0,137

Die Anwendbarkeit der Jahnschen Formel zeigt jedoch nur, wie Jahn selbst bemerkt, dass die physikalische Erklärung formal richtig ist; und es scheint uns in der That, dass mancherlei Ueberlegungen eine andere Deutung dieser komplizierten Verhältnisse verlangen. Die physikalische Auffassung sollte nämlich zu der Konsequenz führen, dass die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekeln sich bei allen stark dissociierten Elektrolyten wiederfände, zum mindesten wäre es wenig ersichtlich, weshalb dieser Einfluss für Stoffe von ähnlichem Dissociationsgrad erheblich verschiedene Beträge annehmen sollte. In dem grossen Material Ostwalds[1]) findet sich aber eine ganze Anzahl stark dissociierter Säuren, wie Dichloressigsäure, Maleinsäure, Cyanessigsäure und verschiedene der Br-substituierten Amidobenzolsulfosäuren, für die sich aus dem einfachen Ostwaldschen Verdünnungsgesetz selbst bis zu Dissociationsgraden von 98% gute Konstanten ergeben. Die folgende Zusammenstellung enthält einige hierauf bezügliche Zahlen, nämlich unter 100 α die prozentischen Dissociationsgrade, bis zu denen die Dissociationskonstante k gültig bleibt, und unter v die Verdünnungen, für die der Wert 100 α gilt:

[1]) l. c.; s. S. 175.

Starke Elektrolyte, die dem Verdünnungsgesetz folgen:

	$10^2 . k$	$100\,\alpha$	v
Cl_2-Essigsäure	5,14	93,4	256
CN-Essigsäure	0,37	$>82,1$	1024
Maleinsäure	1,17	92,8	1024
o-NH_2-Benzolsulfosäure	0,33	>80	1024
(1 : 2 :.5) Br-NH_2-Benzolsulfosäure . .	1,67	97	1652
(1 : 2 : 4 : 5) Br_2-NH_2-Benzolsulfosäure .	7,9	97,8	556
(1 : 3 : 4 : 5) Br_2-NH_2-Benzolsulfosäure .	2,5	96	1150

Andere Säuren zeigen trotz grosser Analogie in der Zusammensetzung wieder das für die starken Elektrolyte charakteristische Verhalten. Jedenfalls ist es hiernach nicht besonders wahrscheinlich, dass lediglich der hohe Dissociationsgrad die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bedingt, und sicherlich ist wenigstens in den Fällen der eben tabellierten Säuren auch die Leitfähigkeit als ein richtiges Mass für ihren Dissociationsgrad anzusehen.

Ferner bleibt die physikalische Annahme Jahns die Erklärung dafür schuldig, dass die Wechselwirkung, die zwischen viel Ionen und wenigen Molekeln (also bei stark dissociierten Stoffen) besteht, nicht auch zwischen viel Molekeln und wenig Ionen (schwachen Elektrolyten) beobachtbar ist, wie dies nach aller Analogie zu erwarten wäre.

Die chemischen Thatsachen, die zu einer Erklärung der Anomalien in Betracht kommen, sind einerseits die Selbstkomplexbildung, andererseits die Hydratation der Ionen.

Die Selbstkomplexbildung ist bereits von Hittorf[1]) für die Kadmiumsalze aus ihrem Ueberführungsverhalten bei der Elektrolyse entdeckt worden und gilt seitdem als Erklärung für die Variabilität der Ueberführungszahl mit der Verdünnung; sie besteht in der Anlagerung undissociierter Molekeln des Elektrolyten an eine seiner Ionenarten und ist in ihrem Betrage von der Konzentration der beiden Komplexkomponenten (Ion und Undissociiertes) abhängig. Eine quantitative Untersuchung der Selbstkomplexbildung ist bisher nicht ausführbar gewesen, doch sind ausser den Untersuchungen Hittorfs noch die von Bredig[2]) und Noyes[3]), wie besonders diejenigen von

[1]) Pogg. Ann. **106**, 385 u. 546 (1859).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 262 (1894).
[3]) Ibid. **36**, 63 (1901).

Steele[1]) zu nennen, die experimentell die Thatsache ausser Zweifel gestellt haben und von denen namentlich Steele ausführlich die Notwendigkeit dieser Hittorfschen Annahme darlegt.

Dass eine Selbstkomplexbildung sogar bei Salzen der sehr positiven Metalle vorhanden ist, wird durch die Existenz von Doppelsalzen, wie $K_3Na(SO_4)_2$ (Glaserit), $KMgCl_3$ (Carnallit) etc. sehr wahrscheinlich gemacht; man wird daher selbst bei Salzen wie NaCl etc. die Möglichkeit einer Ionenbildung, wie etwa Na', $NaCl_2'$, ins Auge fassen müssen. Bei den Salzen der Metalle von geringerer Elektroaffinität ist solcherart Ionenbildung ausser Zweifel und z. B. für $CoCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ etc. durch eine schöne Arbeit von Donnan, Bassett und Fox[2]) nach allen Richtungen hin experimentell erwiesen.

Es sei auch noch darauf hingewiesen, dass die von Jahn[3]) entwickelte exakte Formel für die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten neben dem logarithmischen Gliede mit dem Verhältnis der Ionenkonzentrationen noch ein anderes ihrer Differenz proportionales Glied enthält, wie es bei der Existenz von Ionenhydraten der Fall sein muss, um neben der Transportarbeit der Ionen von einer zur anderen Konzentration noch die des mit ihnen verbundenen Wassers zu berücksichtigen[4]).

Durch die Selbstkomplexbildung würde die Konzentration der selbständigen Molekeln verringert werden, so dass die osmotischen Methoden (Gefrierpunkt etc.) kleinere i-Werte, also auch kleinere α-Werte ergeben würden, als sie das Massenwirkungsgesetz verlangt; die Dissociationskonstanten sollten also nach der Berechnung an den Gefrierpunkten mit steigender Konzentration immer abnehmen; dies entspricht z. B. der Erfahrung[5]) bei $RbNO_3$, meistens jedoch beobachtet man einen starken umgekehrten Gang der so berechneten Konstante.

Ebenso wie mit ihren eigenen undissociierten Molekeln bilden die Ionen aber auch Komplexe mit dem Lösungsmittel, Hydrate, für deren Existenz ebenfalls eine grosse Reihe von Erfahrungen spricht[6]). Eine solche Hydratbildung würde im Gegensatz zu der Selbstkomplexbildung die Molzahl des gelösten Elektrolyten unberührt lassen, da-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 722 (1902).
[2]) Trans. Chem. Soc. **81**, 944 (1902).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 276 (1902).
[4]) Vgl. Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators S. 35 (Halle 1901) und F. Haber, Zeitschr. physik. Chem. **41**, 399 (1902).
[5]) W. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **40**, 217 (1902).
[6]) Litteratur s. Biltz, l. c. S. 214.

gegen die des Lösungsmittels verringern, und so käme man zu einem mit steigender Konzentration beschleunigt wachsenden Molekularkonzentrationsverhältnis von Elektrolyt: Wasser, wie dies qualitativ mit dem gefundenen Gang der aus Gefrierpunkten berechneten Dissociationskonstanten übereinstimmt [1]). Wenn auch eine quantitative Begründung dieser Erklärung noch im weiten Felde liegen dürfte, so ist doch bemerkenswert und scheint zu Gunsten der chemischen Erklärung zu sprechen, dass das Caesiumnitrat, ein Salz, dessen Ionen nach einer Theorie von Abegg und Bodländer (s. w. u. S. 253) eine minimale Tendenz zur Komplex- und Hydratbildung erwarten lassen, gemäss seinen von W. Biltz [2]) ermittelten Gefrierpunktserniedrigungen Dissociationsgrade liefert, die in vollem Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz stehen, wie folgende Tabelle zeigt:

Caesiumnitrat.

c	$\frac{\Delta}{c}$	$i = \frac{\Delta}{1{,}85\,c}$	$\alpha = i - 1$	$\frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} = k$	
0,00766	3,66	1,98	0,98	0,33	
0,0194	3,61	1,95	0,95	0,35	
0,0465	3,53	1,91	0,91	0,41	
0,0988	3,35	1,81	0,81	0,34	
0,142	3,24	1,75	0,75	0,32	Mittel 0,34
0,210	3,15	1,704	0,704	0,35	
0,299	3,037	1,64	0,64	0,34	
0,386	2,914	1,575	0,575	0,30	
0,434	2,92	1,578	0,578	0,34	

Da die Dissociationsgrade aus der Leitfähigkeit $\left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)$ für Caesiumnitrat nach W. Biltz und Jul. Meyer erheblich grössere Werte lieferten als die obigen, und auch nicht zu einer Konstante für $\frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}$ führen, so ersieht man deutlich, dass die Leitfähigkeit bei diesem und ebenso wohl bei vielen anderen Salzen für die Dissociation kein richtiges Mass bildet, während wir oben (s. S. 229) bezüglich einiger mittelstarken Säuren zu dem entgegengesetzten Schluss gedrängt wurden.

Bei den anomalen starken Elektrolyten scheint aber fast durch-

[1]) Beispiele s. Jahn, l. c.
[2]) l. c. S. 218.

weg die Leitfähigkeit zu hohe Dissociationsgrade vorzutäuschen. So ergibt z. B. für $CsNO_3$ nach Biltz und Meyer

bei c	=	0,25	0,125 n
Gefrierpunkt α	=	0,67	0,78
Leitfähigkeit α	=	0,76	0,82

also sehr erhebliche, mit wachsender Konzentration steigende Unterschiede. Dies beruht vielleicht, wie Jahn annimmt, auf einer abnehmenden Ionenreibung in konzentrierteren Lösungen; doch stimmen einige Konsequenzen hiervon, die Sackur[1]) geprüft hat, nicht mit der Erfahrung.

Wie man sieht, bedarf diese Materie noch mannigfacher Durchforschung, so viel scheint man jedoch bereits heute mit ziemlicher Gewissheit aussprechen zu dürfen, dass das Massenwirkungsgesetz, ebenso wie sonst, auch bei den starken Elektrolyten sich als absolut streng gültig bewähren wird, sobald man sich im Besitz einwandsfreier Methoden zur Erkennung der wahren Ionenkonzentrationen oder Dissociationsgrade befindet.

Wir müssen uns also in Bezug auf die starken Elektrolyte mit der Hoffnung auf eine vielleicht nahe Zukunft vertrösten, soweit es sich um vollständige molekulartheoretische Erklärung handelt. Doch seien noch einige Versuche erwähnt, den Gang ihrer Leitfähigkeiten in eine mathematische Formel zu kleiden. Hierfür hat zuerst Rudolphi[2]) eine, nachher von van't Hoff und Kohlrausch[3]) umgeformte Gleichung gegeben, welche in letzterer Form lautet:

$$\frac{\alpha^3 \cdot c}{(1-\alpha)^2} = k,$$

worin wie bisher $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ zu setzen ist.

Die physikalische Bedeutung dieser Formel ist:

$$(\text{Ionenkonzentration})^3 = k \cdot (\text{Undissoc.})^2.$$

Um einen Begriff zu geben, wie weit sich diese Formel den Beobachtungen anschmiegt, sei folgende kleine Tabelle angeführt:

---

[1]) Zeitschr. f. Elchem. **7** (1901).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **17**, 385 (1895).
[3]) Ibid. **18**, 301, 662 (1895).

Konstanten des van't Hoffschen Verdünnungsgesetzes für starke binäre Elektrolyte. (van't Hoff 1895.)

v	KNO_3 (18°)	$MgSO_4$ (18°)	HCl (18°)	KCl (99,4°)	KCl (18°)	NaCl (18°)	KBr (18°)	v	LiCl (18°)
2	1,63	—	4,41	1,83	2,49	1,87	2,44	2	1,27
4	1,67	0,162	4,87	1,79	2,23	1,71	2,55	10	1,16
8	1,68	0,156	4,43	1,76	2,1	1,6	2,28	20	1,07
16	1,72	0,151	4,72	1,92	1,94	1,4	2,38	33,3	1.02
32	1,82	0,151	5,29	1,9	1,87	1,43	2,41	100	0,92
64	1,88	0,158	—	1,78	1,72	1,38	2,72	—	—

Erwähnt sei der Vollständigkeit halber noch eine Untersuchung von Storch[1]), der annahm, dass das Verdünnungsgesetz durch eine Formel dargestellt werde, die irgend eine Potenz der Ionenkonzentration proportional irgend einer anderen Potenz der Konzentration des Undissociierten setzt. Das Verhältnis dieser Potenzen ist in der van't Hoffschen Formel 3 : 2, also gleich 1,5; Storch fand durch umfangreiche Berechnungen, dass die Potenzverhältnisse, welche die Leitfähigkeitsbeobachtungen so gut wie möglich wiedergeben, für die verschiedenen Elektrolyte KCl, KJ, KOH, KNO_3, HCl, HNO_3, $MgSO_4$, $CuSO_4$, H_2SO_4, K_2SO_4, $BaCl_2$, $ZuCl_2$ etwas verschieden sind, jedoch nur zwischen 1,40 und 1,577 variieren, also dem Werte 1,5 der van't Hoffschen Formel jedenfalls sehr nahe liegen.

Die gute Anpassung an die Beobachtungen lässt voraussehen, dass diese vorläufig rein empirische Formel[2]) später einmal eine interessante Beziehung zwischen den wirklichen Dissociationsgraden und den hier aufgeführten $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$-Werten ergeben wird.

Ehe wir die Frage nach der Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Konzentration verlassen, müssen wir uns noch darüber orientieren, bis zu welchen Konzentrationen nach aufwärts die Formel

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 13 (1896).

[2]) Die neuerdings von Roloff (Zeitschr. angew. Chem. 1902, Heft 22—24, separat im Verlag von Springer, Berlin 1902) versuchte theoretische Begründung auf Grund der Annahme einer variablen Selbstdissociation des Wassers steht in unvereinbarem Widerspruch mit den Thatsachen; denn das Ionenprodukt des Wassers ist selbst in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten nach den verschiedensten Methoden (s. S. 184) völlig konstant befunden worden.

des Massenwirkungsgesetzes oder die sogenannte Dissociationsisotherme gilt. Man kann schon a priori in dieser Hinsicht sagen, dass dies nicht unbeschränkt der Fall ist, denn wenn wir die Konzentration des Elektrolyten fortwährend vergrössern, so verlassen wir 1. das Gebiet der „idealen verdünnten" Lösungen, in welchen allein die van't Hoffschen Gesetze für den osmotischen Druck streng gültig sind, und 2. ändert der Ersatz von Lösungsmittel durch gelösten Elektrolyten mehr und mehr das Medium, in dem das Dissociationsgleichgewicht sich herzustellen hat, und wir können für diese Reaktion ebenso wenig wie für alle anderen erwarten, dass sie von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sind. Wir sehen dies ja auch schon daraus, dass, soweit es sich um gelöste elektrolytische Flüssigkeiten handelt, für den Grenzfall höchster Konzentration, d. h. der wasserfreien Elektrolyte, die Konzentration der Ionen ausserordentlich gering sein muss, da ja die reinen Flüssigkeiten nach einer unten (s. S. 250) zu erwähnenden Regel nur eine sehr geringe eigene Leitfähigkeit besitzen.

Das Gebiet dieser konzentrierteren Lösungen hat in jüngster Zeit eine recht interessante Bearbeitung durch Wolf[2]) und Rudorf[3]) gefunden, die an dem dort studierten Beispiel, der Essigsäure, erläutert sei. Es hat sich nämlich gezeigt, dass ein Zusatz von Essigsäure zu irgend einem Elektrolyten in der Weise wirkt, dass er die Beweglichkeit von dessen Ionen um einen bestimmten Betrag vermindert, der proportional der Essigsäurekonzentration ist und pro Normalität derselben etwa 9,3 % beträgt, so dass z. B. in einem Gemisch von Chlornatrium + 1-normaler Essigsäure die Leitfähigkeit des Chlornatriums, gleichgültig, in welcher Konzentration dies sich befindet, um 9,3 % geringer als im reinen Wasser ist. Da dieser Einfluss auf die Beweglichkeit der Ionen von der Natur dieser Ionen ganz unabhängig sich erwies, so liegt nichts näher als anzunehmen, dass die Essigsäure auch die Beweglichkeit ihrer eigenen Ionen im gleichen Massstabe beeinflusst, so dass z. B. für eine 1-normale Essigsäure der Wert der Aequivalentleitfähigkeit wieder um 9,3 % geringer sein muss, als wenn sich dieselbe Anzahl von Ionen in reinem Wasser bewegen würde, wie es für unendliche Verdünnung (Λ_0) der Fall ist. Um also den wahren Dissociationsgrad zu bekommen, ist die für die hohe Konzentration gültige Aequivalentleitfähigkeit Λ für den Verzögerungseinfluss heraufzukorrigieren, den

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 253 (1902).
[3]) Ibid. **43**, 257 (1903).

die Anwesenheit der undissociierten Säure ausübt. In der That fand Abegg, dass die Konstanz des Ausdruckes

$$\frac{(\text{korr. } \Lambda)^2 \cdot c}{\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \text{korr. } \Lambda)} = \text{Konst.}$$

bis zu erheblich höheren c-Werten erfüllt ist, als sie ohne Einführung dieser Korrektion besteht. Der Untersuchung von Rudorf, der genauer hierauf eingegangen ist, seien die folgenden Werte entnommen:

Essigsäure (25°). $\Lambda_0 = 397$.

c	Λ	k (unkorr.)	Korr.-Faktor	k (korr.)
0,019	12,3	1,88	1,002	1,88
0,039	8,57	1,85	1,004	1,87
0,078	6,08	1,84	1,007	1,87
0,157	4,23	1,81	1,015	1,86
0,313	2,97	1,76	1,029	1,86
0,627	2,01	1,62	1,059	1,82
1,254	1,29	1,33	1,118	1,67

Der Bereich der Reaktionskonstanten oder, mit anderen Worten, das Gebiet, in dem die Affinitätsäusserungen der Ionen dieselbe Intensität wie in reinem Wasser resp. in hoher Verdünnung besitzen, erstreckt sich demnach in diesem Falle bis zu etwa 0,6-normaler Konzentration. Bei höheren Konzentrationen, wo die Konstante auch bei Verwendung des korrigierten Λ-Wertes andere Grössen annimmt als bei verdünnten Lösungen, ist zweifellos die Aenderung des Mediums zur Erklärung heranzuziehen, und ich darf aus der erwähnten Untersuchung von Rudorf bereits vorwegnehmen, dass diese durch das Medium veränderte Konstante in der That die chemische Bedeutung besitzt, die ihr nach ihrer Ableitung zukommt, denn sie regelt auch die Mengenverhältnisse der Essigsäureionen und der undissociierten Säure für den Fall, dass man die Acetanionen durch Hinzufügung von starkdissociierten Acetaten variiert.

Druck- und Temperatureinfluss auf die Dissociation.

Nachdem wir im Vorhergehenden den Einfluss der Konzentration auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte betrachtet haben, frägt es sich, von welchen anderen Einflüssen die Dissociation ausserdem ab-

hängig ist. Eine allgemeine Antwort auf die Frage gibt das sogenannte Le Chatelier sche thermodynamische Prinzip, nach dem die Einwirkung auf ein Gleichgewichtssystem durch einen äusseren Eingriff eine Reaktion hervorruft, welche diesem Eingriff entgegenarbeitet. Wenn wir also den Druck auf ein solches System durch Kompression zu erhöhen suchen, so vollzieht sich diejenige der beiden, im Gleichgewicht befindlichen, Reaktionen (Ionenzerfall aus Undissociiertem oder Ionenverbindung zu Undissociiertem), welche eine Volumverminderung ergibt; denn dadurch wird ja der durch den Druck ausgeübte Zwangszustand des Systems vermindert. Eine schöne durch Arrhenius veranlasste Untersuchung dieses Einflusses verdanken wir dem leider zu früh verstorbenen Russen Fanjung[1], die sich auf Drucke bis zu 260 Atmosphären erstreckt. Die für die höchsten Drucke beobachteten Zunahmen des Leitvermögens betragen im Höchstfalle gegen 9 %, richten sich im übrigen danach, wie gross die Volumdifferenz der untersuchten (meistens organischen) Säuren im undissociierten und dissociierten Zustande ist und befindet sich im besten Einklange mit den aus der letzteren Grösse zu berechnenden Werten. Man sieht jedoch, dass für die im täglichen Leben vorkommenden Druckvariationen ein irgendwie zu berücksichtigender Einfluss auf die Dissociation der Elektrolyte nicht vorhanden ist.

Sehr beträchtlich ist dagegen der Einfluss, den Temperaturänderungen auf die Dissociation ausüben können. Will man diesen aus dem Studium der Leitfähigkeiten ermitteln, so hat man zunächst den sich superponierenden Einfluss der veränderten Ionenreibung oder Ionenbeweglichkeit zu berücksichtigen, der S. 170 ff. besprochen wurde. Die hierdurch bedingten Leitfähigkeitsänderungen stehen offenbar ausser Zusammenhang mit einem Temperatureinfluss auf den Dissociationsgrad, denn es kann und wird in der That in vielen Fällen die Leitfähigkeitsänderung durch Temperaturänderung lediglich der veränderten Ionenbeweglichkeit zuzuschreiben sein, ohne dass der Dissociationsgrad des Elektrolyten dabei eine Aenderung erfahren hat, und um mathematisch zu sprechen, es wird in dem Ausdruck $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ sowohl Λ wie Λ_0 in gleichem Verhältnis durch die Temperatur geändert.

Der Temperatureinfluss auf die Dissociation aber ergibt sich wiederum aus der Anwendung des Le Chatelierschen Prinzips. Es wird nämlich bei Wärmezufuhr der Dissociationsgrad in dem Sinne

[1] Zeitschr. physik. Chem. **14**, 673 (1894).

sich ändern, dass sich die wärmeabsorbierende Reaktion vollzieht; im Falle also die Ionendissociation endothermisch ist, wird die Dissociation ansteigen, im Falle sie exothermisch ist, bei Erwärmung abnehmen. Zur Ermittlung der Wärmetönung beim Ionenzerfall oder der Dissociationswärme lassen sich eine Reihe von Methoden anwenden, die namentlich auf dem oben erwähnten Gesetz der Thermoneutralität starker Elektrolyte beruhen. Nach diesem bringt die Vermischung zweier Elektrolyte dann keine Wärmetönung mit sich, wenn alle ihre Bestandteile nach wie vor im Ionenzustande verharren. Denken wir also z. B. an die Elektrolyte $KC_2H_3O_2$ und HCl und fingieren wir, dass sie bei ihrer Vermischung nicht wie in Wirklichkeit undissociierte Essigsäure bilden, sondern dass auch die Acet′- und H·-Ionen nebeneinander bestehen blieben; dann würde in diesem Falle die Vermischung keine Reaktionswärme bedingen. Die in Wahrheit jedoch auftretende Reaktionswärme ist aber ohne weiteres dem Umstande zuzuschreiben, dass die H·- und Acet′-Ionen zu undissociierter Essigsäure zusammentreten, und so haben wir in dieser Reaktionswärme zwischen Kaliumacetat und Salzsäure die unmittelbare Wärmetönung bei der Bildung der undissociierten Essigsäure aus ihren Ionen, und der negative Betrag würde somit die Dissociationswärme der Essigsäure darstellen. Wir können diesen Weg zur Ermittlung der Dissociationswärme also bezeichnen als die Vermischung zweier starkdissociierter Verbindungen, von denen jede eine der Ionenkomponenten des schwachdissociierten Stoffes enthält, dessen Dissociationswärme gesucht wird und der sich bei dieser Vermischung im undissociierten Zustande bildet. Ein anderer Weg, der prinzipiell dem eben genannten ausserordentlich ähnlich ist, beruht auf der oben (s. S. 186) erwähnten Thatsache, dass die Neutralisation von starken Säuren und Basen miteinander stets dieselbe Wärmetönung von 13 700 cal. pro Grammäquivalent hervorbringt. Abweichungen von dieser Neutralisationswärme, welche ja lediglich die Wärmetönung der Wasserbildung aus H·- und OH′-Ionen darstellt, finden sich jedesmal, wenn schwache Säuren oder Basen miteinander neutralisiert werden, wie die Tabelle S. 239 zeigt.

Die Abweichungen erklären sich dadurch, dass in diesem Falle ausser der Wasserbildung noch eine weitere Reaktion erfolgt. Da nämlich die entstehende Neutralsalzlösung der allgemeinen Regel gemäss stark dissociiert ist, während der eine ihrer Ionenbestandteile vor der Neutralisation erheblich undissociiert mit einem der Ionen des Wassers zusammen sich befand, so muss bei einer solchen Neutralisation gleichzeitig eine Dissociation des angewendeten schwachen

Neutralisationswärmen (Thomsen)

durch NaOH		durch HCl	
schwache Säuren:		schwache Basen:	
Metaphosphorsäure . . .	14300 cal.	Ammoniak	12200 cal.
Unterphosphorige Säure .	15100 „	Methylamin	13100 „
Flusssäure	16300 „	Dimethylamin	11800 „
Essigsäure	13400 „	Trimethylamin	8700 „
Chloressigsäure	14300 „		
Dichloressigsäure	14800 „		
starke Säuren:		starke Basen:	
Salzsäure	13700 cal.	Lithion	13800 cal.
Bromwasserstoff	13700 „	Natron	13700 „
Chlorsäure	13800 „	Baryt	13900 „
Salpetersäure	13700 „	Tetramethylammonhydroxyd	13700 „

Elektrolyten erfolgen. Die Formel eines solchen Vorganges wird die Thatsache am besten erläutern. Wir betrachten dazu etwa die Neutralisation von NaOH mit Essigsäure und nehmen als Annäherung an, dass das NaOH vollständig dissociiert sei, während die Essigsäure nur zu dem (kleinen) Bruchteil α pro Mol in Ionenform vorhanden sei, während die grösste Menge $(1 - \alpha)$ in undissociierter Verbindung mit den $H^{\cdot}$-Ionen sich befindet. Vermischen wir nun je ein Mol dieser beiden Stoffe und schreiben die Gleichung derartig, dass wir die Ionen und undissociierten Teile voneinander scheiden, so würde die Neutralisationsgleichung lauten:

$$1\,Na^{\cdot} + 1\,OH' + \alpha\,H^{\cdot} + \alpha\,acet' + (1 - \alpha)\,H\,acet = 1\,Na^{\cdot} + 1\,acet' + H_2O + a\ cal.$$

Kombinieren wir hiermit die fingierte weitere Gleichung:

$$1\,Na^{\cdot} + 1\,OH' + 1\,H^{\cdot} + 1\,acet' = 1\,Na^{\cdot} + 1\,acet' + H_2O + 13700\ cal.,$$

welche gültig sein würde, wenn die Essigsäure eine starke, nahezu vollkommen dissociierte Säure wäre, so erhalten wir durch Subtraktion der ersten von der zweiten Gleichung folgenden einfachen Ausdruck:

$$(1 - \alpha)\,H^{\cdot} + (1 - \alpha)\,acet' = (1 - \alpha)\,H\,acet + (13700 - a)\ cal.$$

oder

$$H\,acet = H^{\cdot} + acet' + \frac{a - 13700}{1 - \alpha}\ cal.,$$

d. h. die beobachtete Reaktionswärme a vermindert um 13700 cal. repräsentiert die Dissociationswärme für $1 - \alpha$ Mol der schwachen

Säure oder Base, indem wir sie mit einer starken Base oder Säure neutralisieren und die um 13700 cal. verminderte Wärmetönung durch $1 - \alpha$ dividieren. Bei schwachen Säuren ist übrigens nahezu $1 - \alpha = 1$, da α sehr klein.

Dieser Weg zur Ermittlung der Dissociationswärme ist experimentell nicht sehr vorteilhaft, weil er die gesuchte Grösse als meist kleine Differenz zweier grossen Wärmetönungen liefert, so dass die Versuchsfehler für diese Differenz eine sehr grosse Rolle spielen. Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, dass man von der schwachdissociierten Verbindung ausgeht und zu ihrem starkdissociierten Salz gelangt; er ist also gewissermassen eine Umkehrung des ersten, wo man aus dem starkdissociierten Salz mit einer starkdissociierten Säure oder Base den undissociierten Stoff herstellt. Die auf einem dieser beiden Wege ermittelten Dissociationswärmen können nun zur Berechnung des Einflusses der Temperaturänderung auf den Dissociationsgrad dienen, wenn man die von Arrhenius[1]) abgeleitete thermodynamische Formel

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{W}{RT^2}$$

anwendet, worin k die Dissociationskonstante, W die Dissociationswärme, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante in kalorischem Masse (1,99) bedeutet.

Arrhenius ist allerdings umgekehrt vorgegangen, indem er aus der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit resp. der Dissociationskonstante k mit der Temperatur die Dissociationswärmen W berechnete und sie mit denen verglich, die sich auf den beiden oben angedeuteten Wegen ermitteln liessen. Für die Leitfähigkeit hat sich aus diesen Betrachtungen von Arrhenius ein interessanter Fall vorhersehen lassen, nämlich, dass bei Elektrolyten, deren Dissociationswärme stark positiv ist, bei Temperaturerhöhung so erhebliche Rückgänge des Dissociationsgrades erfolgen, dass hierdurch die aus der vergrösserten Ionenbeweglichkeit entstehenden Leitfähigkeitszunahmen überdeckt werden, und es ist auf diese Weise gelungen, in solchen Fällen, nämlich denen der Phosphorsäure und unterphosphorigen Säure solche Leitfähigkeitsabnahmen auch experimentell zu konstatieren, was um so auffälliger war, als man allgemein den Unterschied von elektrolytischer und metallischer Leitung dadurch charakterisiert glaubte, dass nur bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **9**, 339 (1892).

letzterer der Temperaturkoeffizient negativ sei, d. h. mit steigender Temperatur das Leitvermögen abnimmt.

In der folgenden Tabelle sind eine Reihe von Dissociationswärmen angeführt, aus deren Betrachtung sich übrigens keinerlei Beziehungen dieser Grösse zu der chemischen Natur der Stoffe ergeben. Nur ist bemerkenswert, dass sie durchweg erheblich mit der Temperatur variabel sind.

Dissociationswärmen. (Arrhenius 1889, 1892; Thomsen 1882; Baur 1897.)
(Exotherme Dissociation negativ, wie in der Thermodynamik üblich, gerechnet.)

	35°	21,5°
Essigsäure	— 386 cal.	+ 28 cal.
Propionsäure	— 557 „	— 183 „
Buttersäure	— 935 „	— 427 „
Bernsteinsäure	+ 445 „	+ 1 115 „
Dichloressigsäure . . .	— 2 893 „	— 2 924 „
Phosphorsäure	— 2 458 „	— 2 103 „
Unterphosphorige Säure .	— 4 301 „	— 3 745 „
Fluorwasserstoff	— 3 549 „	—
Wasser	(10,14°) + 14 247 „	(24,6°) + 13 627 „

Interpolationsformel: $\frac{4\,045\,000}{(273 + t)}$ nach Kohlrausch und Heydweiller.

	5°	15°	25°	35°
Nitroharnstoff	+ 5477	+ 3812	+ 3640	—
Nitrourethan	+ 3665	+ 3724	+ 2943	+ 2260
Amidotetrazol	+ 4724	+ 5258	+ 4593	+ 3865

Die Wärmetönungen sind teils positiv, teils negativ und vielfach recht klein, was im Einklang damit steht, dass die Dissociation in Ionen oft ohne erhebliche Energieänderung erfolgt. Die von Arrhenius für Salze berechneten Dissociationswärmen sind deshalb als unsicher zu erachten, weil man (s. S. 227 ff.) über die Dissociation derselben, resp. deren Berechenbarkeit aus den Leitfähigkeiten noch im Ungewissen ist. Von Interesse sind vornehmlich die Stoffe mit sehr grosser Dissociationswärme, weil diese einer starken Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Temperatur entspricht, wie wir oben aus den Leitfähigkeiten für die beiden Phosphorsäuren gesehen haben. Der interessanteste, weil extremste Stoff, ist in dieser Hinsicht jedoch das

Wasser, dessen Zerfall in Ionen die ungeheure Wärmemenge von 13700 cal. absorbiert. Hieraus lässt sich nach der Arrheniusschen Formel voraussehen, dass der sonst meist kleine Temperatureinfluss auf die Dissociation und somit auf die Leitfähigkeit des Wassers von abnormer Grösse sein muss. Kohlrausch und Heydweiller haben in ihrer bereits erwähnten Arbeit Gelegenheit gehabt, auch diese Konsequenz der Dissociationstheorie zu prüfen, und sie haben aus der Arrheniusschen Formel für die Leitfähigkeit des reinen Wassers den Temperaturkoeffizienten zu 5,8 % pro 1° [1]) berechnet, während die grössten sonst bekannten Temperaturkoeffizienten die der Salze sind, welche im Höchstfalle knapp die Hälfte betragen. Die genannten Forscher fanden für die Leitfähigkeit des Wassers den Höchstwert des Temperatureinflusses, der dem wenigst verunreinigten Wasser zukommt, bereits zu 5,3 %, und sie konnten aus der Abweichung dieses Wertes, von dem theoretisch gefundenen, berechnen, dass das reinste von ihnen erhaltene Wasser nur noch Verunreinigungen von der Grössenordnung weniger tausendstel Milligramm im Liter betrug. Für das reine Wasser ergaben die Beobachtungen für die verschiedenen Temperaturen Leitfähigkeiten, welche zu den in der folgenden Tabelle enthaltenen Dissociationsgraden führen:

Dissociation des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.
(Kohlrausch und Heydweiller 1894.)

	0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°	100°	
Ionenkonzentration/Liter	0,35	0,39	0,56	0,80	1,09	1,47	1,93	2,48	8,5	$\times 10^{-7}$
k_w	0,12	0,15	0,31	0,64	1,2	2,15	3,7	6,15	72,0	$\times 10^{-14}$

„ Man sieht also, wie rapide die Dissociation des Wassers mit der Temperatur ansteigt und dass sie z. B. bei 50° bereits über das dreifache derjenigen bei gewöhnlicher Temperatur ausmacht. Für die Erscheinung der Hydrolyse ist diese Thatsache von sehr grosser Wichtigkeit, denn wie wir (s. S. 197 ff.) gesehen haben, ist der Grad der Hydrolyse durch die Ionenkonzentration, resp. ihr Quadrat, die Wasserkonstante k_w bestimmt, und dementsprechend nimmt die Hydrolyse bei höheren Temperaturen in sehr erheblichem Masse zu. Eine ganze Reihe chemischer Erfahrungen lassen sich durch diese Betrach-

[1]) Wied. Ann. **53**, 231 (1894).

tung erklären. Färbt man nämlich z. B. ein neutrales Ammoniumsalz mit Lackmus und erwärmt diese Lösung, so sieht man, dass sie sich bei höheren Temperaturen erheblich rot färbt, zum Zeichen dafür, dass sich hier bereits in merklichem Grade freie Salzsäure abgespalten oder in der Sprache der Dissociationstheorie aus den Hydroxylionen des Wassers und den Ammioniumionen undissociiertes Ammoniak gebildet hat. Von einer ferneren, hierher gehörigen Erscheinung macht man bei der Analyse Gebrauch, indem man die Ausfällung schwer löslicher Hydroxyde durch Hydrolyse ihrer schwachen Salze hervorbringt. Dies geschieht z. B. bei der Fällung des basischen Ferriacetats aus einer Lösung von Eisenchlorid und einem Alkaliacetat, und es ist vielleicht von Interesse, diesen Vorgang noch ein wenig näher zu betrachten. Mischt man nämlich die beiden Salze, von denen beide als erheblich dissociiert betrachtet werden dürfen, abgesehen davon, dass das Eisenchlorid wegen der Schwäche seiner Base schon erheblich hydrolytisch gespalten ist, und gibt damit den Ferri-Ionen Gelegenheit, mit den Acetat-Ionen zusammenzutreten, so haben wir in dieser Mischung in dem letztgenannten Ionenpaar eine Kombination vor uns, wie sie den S. 206 besprochenen Elektrolyten aus zwei schwachen Ionen entspricht, bei dem hier die vorhandenen Acetat-Ionen die Bildung von $H^{\cdot}$-Ionen hemmen, welche die Hydrolyse im Fall des Chlorids zum Stillstand bringen. Hier wird also die Hydrolyse zu einem erheblich höheren Betrage eintreten und zur Bildung von erheblich mehr basischem Ferriacetat und gleichzeitig undissociierter Essigsäure führen. Diese Hydrolyse wird nun noch weiter durch die Temperaturerhöhung befördert, und deshalb ist man im stande, die Konzentration des undissociierten Ferrihydroxyds so weit zu steigern, dass das Lösungsvermögen des Wassers für diesen Stoff überschritten, die Lösung gesättigt wird und nunmehr alles weiter entstehende Hydroxyd ausfallen muss. Ebenso fällt man bekanntlich Chromhydroxyd und Aluminiumhydroxyd durch Hydrolyse ihrer acetathaltigen Lösungen.

Um noch einmal kurz zu den Dissociationswärmen zurückzukehren, sei nachfolgendes erwähnt: In einigen Fällen hat man nämlich gefunden, dass organische Stoffe, welche im stande sind, als Säuren oder Basen zu fungieren, vor ihrem Zerfall in Ionen sich einer molekularen Umlagerung, einer sogenannten Isomerisation, unterziehen müssen. Den interessanten Untersuchungen von Hantzsch verdanken wir eine ganze Reihe von Beispielen solcher sogenannter Pseudosäuren und Basen, welche eine derartige Umlagerung bei der Dissociation erleiden, und es scheint, als wenn in allen diesen Fällen die Dissociations-

wärmen dieser elektrolytischen Substanzen besonders gross seien, was sich also entweder darin äussert, dass der Dissociationsgrad und die Leitfähigkeit mit der Temperatur stark veränderlich sind oder dass die Neutralisationswärme dieser Stoffe von dem Wert 13700 cal. beträchtlich abweicht. Während über die letztere Thatsache noch keine Untersuchungen vorzuliegen scheinen, bietet die Violursäure und das Oximidooxazolon zwei Fälle ersterer Art, für die von Guinchard[1]) die Veränderlichkeit der Dissociationskonstanten mit der Temperatur festgestellt, woraus sich die Dissociationswärme für die Violursäure zu 3700 cal. berechnen liess[2]).

Die Reaktion der intramolekularen Umlagerung vor der Dissociation muss selbstverständlich eine gewisse Wärmetönung produzieren, und diese kommt als Bestandteil der Dissociationswärme mit zum Vorschein. Es ist also wahrscheinlich, dass man dies dahin verallgemeinern darf, dass intramolekulare Reaktion und hohe Dissociationswärme ursächlich miteinander verknüpft sind. Dies trifft ausser für die genannten beiden Fälle höchstwahrscheinlich auch zu für zwei andere Fälle hoher Dissociationswärme, die in der obigen Tabelle (S. 240) aufgeführt sind, namentlich für den Fluorwasserstoff und das Wasser, denn der Fluorwasserstoff ist nicht nur in Gasform, sondern auch in Lösungen[3]) wesentlich in Gestalt von Molekeln H_2F_2 enthalten, die zur Dissociation in die Ionen $H^{\cdot}$ und F' zunächst die intramolekulare Reaktion

$$H_2F_2 = 2HF$$

vollziehen müssen. Auch für das Wasser ist eine ähnliche intramolekulare Reaktion mehr als wahrscheinlich, denn die verschiedensten Thatsachen haben zu dem Schluss geführt, dass die Wassermolekeln im flüssigen Zustande ausserordentlich stark polymer sind, so dass auch sie zur Bildung von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen zunächst in einfache Molekeln von der Formel H_2O sich spalten müssen. Man darf jedoch diese Beziehung zwischen hoher Dissociationswärme und innerer Reaktion nicht als allgemein gültig betrachten, denn die Phenole und einige andere Stoffe zeigen ebenfalls hohe Dissociationswärmen[4]), ohne dass man hier die Wahrscheinlichkeit intramolekularer Reaktionen er-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, II, 1723.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, I, 393.

[3]) Siehe Jäger, Zeitschr. anorg. Chem. 27, 28 (1901); Abegg und Herz. ibid. **35** (1903).

[4]) Siehe Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3073 ff. (1899).

sehen könnte. Wichtig erscheint jedoch, dass die Thatsache des Vorhandenseins grosser Dissociationswärme neuerdings Hantzsch [1]) dazu geführt hat, auch für die Salze der phosphorigen Säure die interessante Entdeckung zu machen, dass zwei strukturisomere Formen existenzfähig sind, dass also die phosphorige Säure in zwei isomeren, resp. in tautomeren Formen existiert, so dass auch für diese Säure hohe Dissociationswärme (grosser Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, Arrhenius) mit der Möglichkeit intramolekularer Reaktion verknüpft scheint.

Nichtwässerige Lösungen.

Alle unsere bisherigen Betrachtungen über die Dissociation haben sich auf Lösungen beschränkt, in denen das Lösungsmittel Wasser ist, und zwar nicht nur deshalb, weil bei diesen Lösungen die Untersuchung der Dissociation und Leitfähigkeit zuerst durchgeführt worden ist, sondern weil sie hier zu verhältnismässig einfachen Resultaten geführt hat, und weil die Eigenschaft, als Elektrolyt zu fungieren, den betreffenden Verbindungen im Wasser in besonders auffälliger Weise eigen ist. Die Fähigkeit der Stoffe zum Ionenzerfall, die in Wasser als Elektrolyte erkannt worden sind, kommt nun auch in anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger deutlich zum Vorschein, und zwar spielt die Natur des Lösungsmittels hier eine ganz ausserordentlich grosse Rolle, so dass man sie nach ihrer „dissociierenden" Kraft in eine, für die meisten Körper übereinstimmende Reihe hat ordnen können.

Eine wichtige Erkenntnis in der Frage, mit welchen anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Stoffe die dissociierende Kraft der Lösungsmittel zusammenhängt, rührt von Nernst [2]) und Thomson her und basiert auf der Betrachtung der Dielektrizitätskonstante. Diese Konstante eines Mediums ist nämlich charakteristisch für die Kraft, mit welcher zwei elektrisch geladene Körper in diesem Medium sich gegenseitig anziehen oder abstossen; je grösser die Konstante ist, um so geringer werden bei gleicher Entfernung der elektrisch geladenen Teile voneinander die gegenseitigen Kraftäusserungen. Als solche elektrisch geladene Teile sind ja nun auch die Ionen zu betrachten, und die Anziehungskräfte zwischen den Ionen müssen demnach um so kleiner werden, ihre Trennung voneinander um so leichter, je höher die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist. Demnach sollte

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 484 (1902).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 531 (1894).

in dem Medium mit der höchsten Dielektrizitätskonstante die Dissociation der Stoffe besonders gross sein. In der folgenden Tabelle sind für einige Stoffe diese Dielektrizitätskonstanten, bei gewöhnlicher Temperatur, zusammengestellt.

Dielektrizitätskonstanten[1]).

Cyanwasserstoff HCN	95,0	
Hydroperoxyd H_2O_2	92,8	
Wasser H_2O	81,0	
Ameisensäure HCOOH	57,0	
Acetonitril CH_3CN	36,4	
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	34,0	
Methylalkohol CH_3OH	32,5	
Propionitril C_2H_5CN	26,5	
Benzonitril C_6H_5CN	26,0	
Aethylalkohol C_2H_5OH	22,0	
Kondensiertes Ammoniak NH_3	22,0	(— 34°).
Aceton $(CH_3)_2CO$	20,7	
Glycerin $C_3H_5(OH)_3$	16,5	
Kondensiertes Schwefeldioxyd SO_2	14,8	
Pyridin C_5H_5N	12,4	
Anilin $C_6H_5NH_2$	7,2	
Essigsäure CH_3COOH	6,5	
Chloroform $CHCl_3$	5,0	
Aether $(C_2H_5)_2O$	4,4	
Benzol C_6H_6	2,3	

Man sieht, dass hiernach das Wasser eine abnorm hohe dissociierende Kraft besitzen muss, da es von allen üblichen Lösungsmitteln bei weitem die grösste Dielektrizitätskonstante hat, und im allgemeinen scheint überhaupt die Reihenfolge der Lösungsmittel gemäss obiger Tabelle annähernd mit dem Befunde übereinzustimmen, den man bezüglich der Ionendissociation aus dem Studium der Leitfähigkeiten von Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln gemacht hat. Von besonderem Interesse ist in dieser Hinsicht eine Untersuchung von Centnerszwer[2]), der die Aequivalentleitfähigkeiten von Kaliumjodid und Trimethylsulfinjodid in HCN bei 0° ca. 4mal so gross wie die entsprechenden Zahlen für wässerige Lösungen fand, d. h. ebensogross etwa wie

[1]) Schlundt, Journ. Physic. Chem. **5**, 165 (1901). — Drude, Zeitschr. physik. Chem. **23**, 308 (1897). — Linde, Wied. Ann. **56**, 563 (1895). — Goodwin und de Kay Thompson, Phys. Review **8**, 38 (1899). — Calvert, Drud. Ann. **1**, 483 (1900). — Coolidge, Wied. Ann. **69**, 125 (1899).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 217 (1902).

die Aequivalentleitfähigkeiten der bestleitenden Elektrolyte, der Säuren in wässeriger Lösung bei 25°, und wenn man auch hieraus nicht unbedingt (s. w. u.) eine höhere Dissociation als im Wasser folgern darf, so ist dies doch zum mindesten möglich und würde dann aufs beste mit dem übereinstimmen, was man gemäss der hohen Dielektrizitätskonstante des HCN erwarten müsste.

Andererseits haben diese Untersuchungen jedoch zur Evidenz gezeigt, dass die Dielektrizitätskonstante nicht allein ausschlaggebend für die Dissociation sein kann; vielmehr scheinen rein chemische Fragen sehr wesentlich mitzusprechen. Es ist z. B. nach der Tabelle der Dielektrizitätskonstanten zu erwarten, dass die Lösungen in Benzonitril und Propionitril gleich dissociiert seien und infolgedessen auch ungefähr die gleiche Leitfähigkeit aufweisen. Eine Vergleichung durch Schlundt[1]) der von Lincoln und von Dutoit gemessenen Leitfähigkeiten von Silbernitrat in diesen beiden dielektrisch gleichen Lösungsmitteln hat grosse Verschiedenheiten in dem Sinne ergeben, dass das Leitvermögen in Propionitril einer erheblich grösseren Ionenkonzentration entspricht. Diese Thatsache und manche anderen stehen in auffälligem Einklange mit einer anderen Annahme über den Grund der Verschiedenheiten im Dissociationsvermögen, die von Dutoit[2]) vertreten wird, nämlich der Fähigkeit der Lösungssubstanzen, sich zu polymeren Molekeln zu associieren. Brühl findet seinerseits[3]) einen Zusammenhang mit der Frage, ob die Lösungen Atome enthalten, deren Valenzen in der Verbindung noch nicht vollständig gesättigt sind. Diese beiden Ansichten scheinen mir deshalb gleichbedeutend, weil offenbar die Fähigkeit zur Association durch das Vorhandensein ungesättigter Valenzen bedingt wird. Für die beiden erwähnten Nitrile stimmt die Anschauung insofern vorzüglich, als die Untersuchung von Ramsay und Shields[4]) ergeben hat, dass das Propionitril erheblich polymer ist, während das Benzonitril sich nicht associiert. Die Schlüsse, die bezüglich der Ionendissociation aus den Leitfähigkeiten in diesen nichtwässerigen Lösungsmitteln abgeleitet sind, leiden aber an erheblicher Unsicherheit, weil man nämlich nur in einigen wenigen Fällen und für einige wenige Elektrolyte in der Lage gewesen ist, Werte für die Grösse Λ_0, den Grenzwert der Aequivalentleitfähigkeit für grosse Verdünnung, aufzufinden. Daher ergeben die ab-

[1]) Journ. physic. Chem. **5**, 168 (1901).
[2]) Compt. rend. **125**, 240; Bull. soc. chim. (3) **19**, 321.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2866; Zeitschr. physik. Chem. **27**, 319; **30**, 1.
[4]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 433 (1893).

soluten Grössen der Aequivalentleitfähigkeit nur eine ganz unsichere Schätzung für den Dissociationsgrad, und besagen streng genommen nicht mehr, als dass überhaupt Ionen in einer Lösung vorhanden sind, und in welchem Sinne sich die Ionenzahl bei wechselnden Konzentrationen in ein und demselben Lösungsmittel verändert. Ein Vergleich verschiedener Lösungsmittel untereinander ist unter diesen Umständen vollkommen unmöglich, da die Leitfähigkeiten (s. S. 165 ff.) ausser von dem Dissociationsgrad noch stark von der Beweglichkeit der Ionen abhängig sind, und diese Beweglichkeit in ganz unbekannter Weise mit der Natur des Lösungsmittels zusammenhängt. Man hat deshalb versucht, auf dem anderen Wege, der bei wässerigen Lösungen zur Ermittlung des Dissociationsgrades gangbar gefunden worden ist, nämlich aus den osmotischen Drucken (aus Gefrierpunkts-, Siedepunkts- oder Dampfdruckbestimmungen) Dissociationsgrade in diesen Lösungsmitteln zu bestimmen, und es ist auch in vielen Fällen, z. B. bei den Lösungen in den verschiedenen Alkoholen nachgewiesen worden, dass Elektrolyte, die in diesen Lösungen Leitvermögen besitzen, auch eine erhöhte Molzahl (einen Abnormitätsfaktor $i > 1$) aufweisen, wie dies aus der oben (s. S. 152) abgeleiteten Beziehung

$$i = 1 + (n - 1) \cdot \alpha$$

zu erwarten ist. Es sind jedoch nicht nur i-Werte (auf osmotischem Wege) gefunden worden, die erheblich zu klein erscheinen, als dass sie mit den (elektrisch bestimmten) aus den α-Werten allerdings unsicher ermittelten Dissociationsgraden in Einklang zu bringen wären, sondern es sind sogar in einer Reihe von Fällen i-Werte gefunden worden, die kleiner als 1 sind, trotzdem das Vorhandensein von Leitvermögen auch das Vorhandensein eines nennenswerten Dissociationsgrades beweist. Diese Thatsachen, die sogar unnötigerweise Zweifel an den Grundlagen der Dissociationstheorie wachgerufen haben[1]), geben

[1]) Siehe z. B. Journ. physic. Chem. 5, 339 (1901). Der Autor Kahlenberg ist ein enthusiastischer Gegner der Ionentheorie, der mit Eifer und grossem experimentellen Geschick Thatsachen sammelt, die durch die Theorie nicht erklärbar erscheinen. Die Möglichkeiten, mit einer passend erweiterten Theorie auszukommen, erwägt er leider nicht. Es erscheint aber unzweckmässig, eine so umfassend bewährte Theorie zu verwerfen, ohne eine bessere an die Stelle zu setzen. Man bricht nicht ein wohnliches Haus ab, weil einige Zimmer schlecht beleuchtet sind, und setzt sich auf die Strasse, es sei denn, man könne ein besseres beziehen. Jede Theorie, welche die Arrheniusschе depossedieren will, hat zunächst die schwere Aufgabe, alle die mannigfachen Thatsachen, welche Arrhenius zusammenzufassen gelehrt hat, ebenfalls unter einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

aber einen Anhalt dafür, worin die Erklärung des anomalen Verhaltens der nichtwässerigen Lösungen besteht. Wir können nämlich die Beziehung zwischen i und α aufrecht erhalten, wenn wir die Möglichkeit zugeben, dass die undissociierten Molekeln der Elektrolyte, ebenso wie dies von einer grossen Zahl anderer Stoffe bekannt und gemessen ist, sich zu polymeren Molekeln associieren. Dass dies z. B. für die organischen Säuren der Fall ist, haben umfangreiche Untersuchungen von Beckmann und anderen vielfältig nachgewiesen. Bei solcher Association ist es natürlich sehr möglich, dass die hierdurch bedingte Verringerung der Molekelzahl grösser ist als die Erhöhung, die vom Ionenzerfall herrührt, und wir können uns dadurch die anscheinend sehr komplizierten Verhältnisse der nichtwässerigen Lösungen zunächst qualitativ völlig befriedigend erklären. Im Einklange hiermit steht auch, wie bereits Nernst bemerkte, dass die dissociierende Kraft von Lösungsmitteln in ihrer Reihenfolge sich übereinstimmend ergibt, gleichgültig, ob es sich um die elektrische Dissociation einfacher Molekeln in Ionen oder die nichtelektrolytische Dissociation polymerer Molekeln in einfache handelt. Hiernach muss bei abnehmender Dissociationskraft, also bei nichtwässerigen Lösungsmitteln im Vergleich zum Wasser, nicht nur die Dissociation in Ionen abnehmen, sondern auch die von polymeren Molekeln in einfache oder, umgekehrt ausgedrückt, es muss die Association zu polymeren Molekeln begünstigt werden. Ob die teilweise mangelhafte Uebereinstimmung der osmotisch und elektrisch ermittelten Dissociationsgrade bei wässerigen Lösungen eine analoge Erklärung finden kann, ist noch eine offene Frage. Jedenfalls ist es bemerkenswert, wie ihre annähernde Uebereinstimmung beweist, dass im Wasser die Association offenbar eine ziemlich nebensächliche Rolle zu spielen scheint.

Erwähnenswert ist schliesslich noch, dass die Wahrscheinlichkeit einer Teilnahme des Lösungsmittels bei dem Vorgang der Ionendissociation, also etwa eine Anlagerung von Lösungsmitteln an die Ionen, durch die Erfahrung an den nichtwässerigen Lösungen mannigfaltig unterstützt wird. Die Annahme nämlich, dass das Vorhandensein freier Valenzen die Dissociation mitbestimmt, führte schon Brühl zu der Konsequenz, dass die Ionen hydratisiert seien, und in demselben Sinne spricht die Erfahrung von Walden, dass Jodide und Rhodanide besonders hohe Löslichkeiten in SO_2 besitzen und gemäss eigentümlicher Färbungen ihrer SO_2-Lösungen die Bildung neuer Verbindungen andeuten[1]).

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 432 (1903).

Dass dies den Thatsachen entspricht, hat eine Arbeit von Fox[1]) gezeigt, der die Existenz solcher komplexer Ionen mit SO_2 von den Halogenen und anderen Anionen auch in wässeriger Lösung nachwies. Das Allgemeinergebnis der bisher an nichtwässerigen Lösungen gemachten Erfahrungen lässt sich vorläufig nur dahin zusammenfassen, dass die bei den wässerigen Lösungen vorhandene Einfachheit der Verhältnisse durch die Erscheinung der Association des nichtionisierten Bestandteiles der Elektrolyte erheblich kompliziert wird. Die hier zu lösenden Probleme bestehen demnach darin, dass man erstens den Associationsbetrag der Elektrolyte ermittelt und ferner das Kohlrauschsche Gesetz der Additivität für Λ_0 kennen lernt. Nach den Gleichgewichtsgesetzen ist es wohl möglich anzunehmen, dass die jedenfalls meist sehr geringe Ionenspaltung in den nichtwässerigen Lösungsmitteln dadurch bedingt ist, dass infolge der Association die aktiven Massen der allein dissociationsfähigen einfachen Molekeln stark verringert sind. Man könnte zwar formal mit ebenso grossem Recht behaupten, dass im Wasser wegen der grossen Ionenspaltung die aktive Masse der undissociierten Molekeln zu klein wird, um eine erhebliche Association zuzulassen, da diese ja wiederum der aktiven Masse der einfachen Molekeln proportional ist. Doch ist in vielen Fällen, z. B bei den organischen Karbonsäuren die elektrolytische Dissociation auch im Wasser so gering, dass durch sie die aktive Masse der undissociierten Molekeln nicht nennenswert beeinträchtigt wird, also auch beim Fehlen der Ionenspaltung die Association nicht im merklichen Grade steigen würde. Trotzdem findet man die Association auch in solchen Fällen im Wasser ausserordentlich klein im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln, wofür insbesondere die schon genannten organischen Säuren und Alkohole nach den Untersuchungen Beckmanns schlagende Beweise liefern. Man wird also dadurch zu der Annahme veranlasst, dass die Erscheinung der Association das Hauptphänomen darstellt, und dass wesentlich wegen der grossen Associationsbeträge in den nichtwässerigen Lösungsmitteln die Ionenspaltung meist so gering ist.

Zu den nichtwässerigen Lösungsmitteln können wir schliesslich auch den Fall rechnen, dass es sich um die Dissociationsbeträge reiner Substanzen handelt, oder wie man dies vielleicht auch nennen kann, um die Selbstdissociation. Hier ist eine allgemeine Regel die, dass die elektrolytische Leitfähigkeit reiner Substanzen durchweg ausserordentlich

[1]) Dissert. Breslau 1902; Zeitschr. physik. Chem. **41**, 458 (1902).

klein ist, sie scheint aber nach Walden[1]) mit der polaren Verschiedenheit der Atomkomponenten zu steigen. Ueber den Betrag der Selbstdissociation des Wassers und die daraus resultierende Leitfähigkeit ist schon oben (s. S. 184) gesprochen worden. Leitfähigkeiten von etwa derselben Grössenordnung sind für eine ganze Reihe anderer möglichst reiner Flüssigkeiten wie Methyl- und Aethylalkohol, Schwefeldioxyd, flüssiges Ammoniak etc. beobachtet worden. Doch ist es nach den von Kohlrausch und Heydweiller beim Wasser gemachten Erfahrungen schwer zu sagen, in wie weit die so erhaltenen Leitfähigkeiten diejenigen der absolut reinen Substanzen sind, oder wie weit sie etwa durch elektrolytische Verunreinigungen bedingt sind. Dabei verdient Erwähnung, dass auch solche Substanzen, die in wässeriger Lösung zu den besten Elektrolyten gehören, wie Schwefelsäure, Salzsäure etc. in reiner Form im flüssigen Zustande ebenfalls nur eine ausserordentlich geringe Leitfähigkeit besitzen. Die einzige bekannte Ausnahme hiervon bilden die Salze, welche in geschmolzenem Zustande, also als Flüssigkeiten, sehr gute elektrische Leiter darstellen. Es dürfte dies damit im Zusammenhange stehen, dass die Salze eine grosse Dielektrizitätskonstante im geschmolzenen Zustande besitzen, obwohl eine solche noch nicht bestimmt werden konnte. Sie zeigen jedoch im festen Zustande bereits Dielektrizitätskonstanten zwischen 6 und 7, während alle anderen festen Stoffe, selbst das Wasser in Form von Eis[2]), nur 1 bis 3 aufweisen, und da die Flüssigkeiten resp. Schmelzen stets höhere Dielektrizitätskonstanten haben, so ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass die Salzschmelzen ausserordentlich stark dielektrisch sind, und dass demnach die wahrscheinlich sehr grosse Selbstdissociation, die dem guten Leitvermögen der Salze zu Grunde liegt, nach der Thomson-Nernstschen Regel durch ihre hohe Dielektrizitätskonstante bedingt ist. Allerdings könnte bei den hohen Temperaturen der geschmolzenen Salze die Ionenbeweglichkeit so gross sein, dass man aus ihrem guten Leitvermögen vielleicht nicht auf eine erhebliche Dissociation zu schliessen braucht. Beim Wasser speziell, wo man gemäss der hohen Dielektrizitätskonstante vielleicht eine grössere Selbstdissociation erwarten könnte, ist wohl wesentlich die sehr starke Association schuld, welche die einfachen Molekeln, das eigentliche Material für die Ionenspaltung, fortnimmt.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 225 (1890); siehe auch Abegg, Christiania Vidensk. Selsk. Skrifter 1902, Nr. 12, S. 8.

[2]) Siehe Abegg, Wied. Ann. **65**, 229 (1898) und Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 353 (1899).

Die Feststellung elektrolytischer Dissociation lediglich auf Grund von Leitfähigkeiten, jedoch ohne Kenntnis der spezifischen Widerstände, die das Medium dem Ionentransport entgegensetzt, muss stets als äusserst unsicher gelten. So z. B. ist häufig die Ansicht ausgesprochen oder gehegt worden, dass die Salze in fester Form keine Elektrolyte seien oder doch nur ausserordentlich geringe elektrolytische Dissociation besässen. Dies stützt sich wohl auf die Erfahrung, dass die festen Salze eine ausserordentlich geringe, übrigens aber durch Warburg sicher konstatiertes Leitvermögen besitzen. Auch die Farbe vieler fester Salze, namentlich wenn sie als Hydrate krystallisieren, ist sehr häufig identisch mit der spezifischen Ionenfarbe des chromophoren Bestandteiles und macht dadurch das Vorhandensein von Ionen wahrscheinlich. Das geringe Leitvermögen lässt sich demgegenüber zwanglos aus den ungeheueren Reibungswiderständen erklären, die in festen Stoffen den Bewegungen ihrer Teilchen entgegenstehen. Die meiste Aussicht auf Erfolg, um in die Kenntnis der quantitativen Dissociationsverhältnisse nichtwässeriger Lösungen einzudringen, bietet wohl das Studium in allmählich variierten Lösungsmitteln, wofür als ein Fall die oben (S. 235) genannte Arbeit von Wolf gelten kann. Die erste zielbewusste Untersuchung in dieser Richtung stammt von Arrhenius[1]), der den Einfluss kleiner Mengen von Nichtleitern, wie Alkohole, Zucker etc. auf die Leitfähigkeit und Dissociation von verschiedenen Elektrolyten studierte. Das Hauptergebnis dieser Untersuchung ist die Feststellung, dass die Aenderungen des Lösungsmittels auch Aenderungen des Dissociationsgrades nach sich ziehen, aber von sehr verschiedenen Beträgen, je nach der Natur des Elektrolyten. Die stärkstdissociierenden Elektrolyte werden ausserordentlich wenig von geringen Aenderungen des Mediums in ihrem Dissociationsgrad berührt, während die schwachen Elektrolyte umgekehrt ausserordentlich empfindlich auf Aenderungen des Mediums reagieren, indem sie in ihrem Dissociationsgrad zurückgehen. Auch Cohen[2]) hat für das gesamte Intervall der Lösungsmittel, die durch Alkoholwassermischung in verschiedenem Verhältnis entstehen, für stark dissociierte Salze den Befund von Arrhenius bestätigt, dass, wenigstens soweit die Leitfähigkeiten dafür ein korrektes Mass darstellen, die Dissociationsgrade in diesen Fällen von dem Medium überhaupt nicht beeinflusst zu werden scheinen. Wir sehen also, dass hier weniger die Natur des Lösungsmittels als die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **9**, 487 (1892).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 1 (1899).

des gelösten Stoffes von Einfluss ist, und dies leitet uns zu einer Schlussbetrachtung hinüber, deren Gegenstand die wichtige Frage ist, welcherlei Regelmässigkeiten zwischen dem Dissociationsbestreben der Elektrolyte und der Natur ihrer Komponenten besteht.

Chemische Natur und Ionenbildungstendenz der Elemente.

Es hat sich gezeigt, dass von den elementaren Stoffen eine ganze Reihe ausschliesslich oder doch mit offenbarer Vorliebe in Gestalt von Ionen auftreten. So z. B. gibt es nicht eine einzige Verbindung der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, welche diese Metalle nicht zum überwiegenden Teile als selbständige Ionen enthält, während andere wiederum, z. B. die meisten Angehörigen der Kohlenstoff- und Stickstoffgruppen des periodischen Systems als elementare Ionen so gut wie völlig unbekannt sind. Ferner ist der Unterschied zwischen der Fähigkeit zur Bildung positiver und negativer Ionen sehr auffällig. Elemente, wie Fluor und Chlor, treten niemals als positive Ionen auf, ebenso wie die Elemente der beiden ersten Gruppen des periodischen Systems ausschliesslich als positive Ionen fungieren. In den mittleren Gruppen verschwindet die Tendenz zur Ionenbildung mehr und mehr, dafür nehmen diese Elemente jedoch einen amphoteren Charakter an, indem sie, wenn auch keine selbständige Ionenbildung bisher konstatiert werden konnte, so doch eine Beteiligung an der Ionenbildung anderer, mit ihnen verbundener Elemente, dokumentieren.

Ein gutes Beispiel hierfür bietet der Stickstoff, der verbunden mit 4 H-Atomen das Kation NH_4 (Ammonium) liefert, während er in Gestalt von HN_3 oder HNO_3 die Anionen N_3' resp. NO_3' bildet. Ebenso bildet der Phosphor sowohl Kationen in den Phosphoniumverbindungen, wie Anionen in den Phosphorsäuren und den Phosphiden[1]), auch der Schwefel fungiert polar verschieden in den Sulfinbasen und Sulfiden oder Schwefelsäuren. Ferner kennen wir das Jod sowohl selbständig wie in vielen Komplexbindungen als Anionenbildner, doch ist es auch im stande, wie die Existenz der Jodoniumbasen lehrt, in den Bestand eines Kations einzutreten[2]). Im allgemeinen lässt sich an

[1]) Schenck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 979 (1903).

[2]) Solcher amphoterer Elektrolyte gibt es eine ganze Anzahl, so können fast alle Hydroxyde der schwach positiven Elemente mit Sauerstoff zusammen Anionen bilden, so dass ihre Hydroxyde gleichzeitig Kationen des Elements und Anionen seines Sauerstoffkomplexes zu produzieren vermögen. Dieser Fall, der u. a. bei $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $As(OH)_3$ und $As(OH)_5$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$,

der Hand des periodischen Systems konstatieren, dass die Tendenz zur Kationenbildung in jeder Hauptgruppe mit steigendem Atomgewicht zunimmt, oder was dasselbe heisst, die Anionenbildung mit fallendem Atomgewicht wächst. In den Horizontalreihen nimmt jedoch mit steigendem Atomgewicht die Kationenbildungstendenz ab. Quantitative Aufschlüsse, wenigstens annähernder Art, liefert das Studium der elektromotorischen Wirksamkeit der Elemente resp. das Studium der Zersetzungsspannungen, d. h. der elektrischen Energieaufwände, die nötig sind, um ein Ion seiner Ladung zu berauben. Ohne auf diese interessanten Fragen hier näher eingehen zu wollen, sei auf die schon früher zitierten Arbeiten von Abegg und Bodländer über die Elektroaffinität und von Abegg über die Valenz[1]) verwiesen. Bemerkt sei lediglich, dass die Neigung zur Ionenbildung oder die Elektroaffinität sich auch in den Löslichkeitsverhältnissen[2]) der Elektrolyte und ihrer Komplexbildungsfähigkeit in dem Sinne äussert, dass die Abneigung zur Ionenbildung oft mit geringer Wasserlöslichkeit oder grosser Neigung zum Eintritt in komplexe Ionen verbunden ist, wodurch die Verbindung sich der Notwendigkeit entzieht, der dissociierenden Kraft des Wassers anheimzufallen.

Die Beobachtung, dass alle Reaktionen, bei denen Ionen in messbarer Menge beteiligt sind, selbst die hydrolytischen Wirkungen des ausserordentlich schwach dissociierten Wassers, mit unmessbar grosser

---

$Ge(OH)_2$ (cf. Hantzsch, Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 289; Mc. Cay, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 667 [1902]) bekannt ist, verdient deshalb Interesse, weil bei der Dissociation hier einerseits OH'-, andererseits H'-Ionen entstehen, deren gegenseitigen Konzentrationen bei Gegenwart von Wasser durch die Wasserkonstante k_w (s. S. 183) eine Schranke gezogen ist. In dem gekuppelten Gleichgewicht, wie z. B.:

$$Pb'' + 2\,OH' \rightleftarrows Pb(OH)_2 \rightleftarrows H' + PbO_2H'$$

wirkt dann ein Zusatz von starken Basen (OH'-Ionen) hemmend auf die Produktion von Pb'' wegen des gemeinsamen OH'-Ions, drängt also die basische Funktion des Hydroxyds zurück, während durch Konsumption von H'-Ionen (infolge Wasserbildung) die PbO_2''-Konzentration erhöht, also die saure Natur (Anionenbildung) gewissermassen hervorgelockt wird, wie es auch bei den anderen amphoteren Stoffen der Erfahrung entspricht. Speziell aufmerksam gemacht sei auch auf die oben erwähnte Reaktion (s. S. 224) der Borsäure mit Fluoriden, bei der man durch Konsumption von Borionen für das komplexe Fluorid die OH'-Konzentration zum Vorschein bringt, was für das Vorhandensein einer schwach basischen Natur der Borsäure spricht. Eine Reihe organischer amphoterer Elektrolyte sind von Winkelblech (s. S. 183, Alanin, Amidobenzoesäure) näher studiert worden.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 453 (1899). Christiania-Schrift, s. S. 250, Anm. 1.

[2]) Cl. Immerwahr, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 477 (1901).

Geschwindigkeit bis zu ihrem Gleichgewicht gelangen, hat die Annahme veranlasst, dass überhaupt jede Reaktionsfähigkeit dem Vorhandensein von Ionen zuzuschreiben ist. Einen Beleg dafür hat man darin gesehen, dass die Reaktionen zwischen Nichtelektrolyten meist ausserordentlich langsam verlaufen entsprechend einer unmessbar kleinen, doch aber nicht völlig fehlenden Dissociation. Wir können als Beispiel etwa die Hydrolyse des Zinnchlorürs und des Zinnchlorids betrachten. Beide werden durch Aktion der OH'-Ionen des Wassers auf das Zinn der Verbindung bedingt. Das $SnCl_2$, welches das Vorhandensein merklicher Mengen von Zinnionen dadurch beweist, dass es bei der Elektrolyse infolge ihrer Entladung Metall abscheidet, erreicht seinen hydrolytischen Gleichgewichtszustand momentan, dagegen enthält das $SnCl_4$ keine nachweisbaren, d. h. also ausserordentlich geringe, Mengen von Zinnionen, und seine Hydrolyse geht dementsprechend, wie Kowalevsky[1]) verfolgt hat, ausserordentlich langsam vor sich. Analoges gilt für die von Kohlrausch[2]) beobachtete Hydrolyse des $PtCl_4$ und $AuCl_3$, sowie für die hydrolytische Spaltung der Ester[3]). Die ungewöhnlich interessanten Untersuchungen von Brereton Baker[4]) über das Ausbleiben von Gasreaktionen bei absoluter Trockenheit, wie die Nichtdissociation von NH_4Cl, von Hg_2Cl_2, die Nichtverbindung von NH_3 mit HCl, von H_2 mit Cl_2, von H_2 mit O_2, und schliesslich das Ausbleiben der Elektrizitätsleitung, die man einer Ionisierung zuschreibt, — alles dies spricht ebenfalls zu Gunsten der genannten Annahme.

Eine neuere Untersuchung von Kahlenberg[5]), welche momentane Fällungsreaktionen in nichtwässerigen Lösungen von nicht nachweisbarer Leitfähigkeit als Gegengrund geltend macht, wäre noch dahin zu vervollständigen, dass die, wie Bakers Erfahrungen zeigen, sehr schwer erreichbare absolute Trockenheit mit allen Mitteln erstrebt wird; bis dahin kann man wohl nur schliessen, dass sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeiten selbst bei noch nicht nachweisbaren Ionenmengen erreicht werden können, und es würde darauf ankommen, in das Gebiet dieser bisher den Messungen unzugänglich kleinen Ionenkonzentrationen messend einzudringen.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 1 (1900).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **33**, 257 (1900).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 641 (1901).

[4]) Journ. Chem. Soc. **73**, 422; **77**, 646; **81**, 400 (1899—1902). Siehe auch Noyes, Zeitschr. physik. Chem.

[5]) Journ. physic. Chemistry **6**, 1 (1902).

Ungeheure Gebiete von Thatsachen aus den scheinbar entferntesten Bereichen der Chemie hat die Dissociationstheorie gemeinsam aufzufassen und in ihren Zusammenhängen zu verstehen gelehrt, eine wohl ebensogrosse Zahl von Problemen hat sie der Wissenschaft geschenkt und half oder hilft sie ihr lösen; und wohl ebensogross wie in der Chemie sind ihre Erfolge in der Physik, wo die glänzenden Arbeiten von Nernst die Theorie der Diffusion und das Jahrhundert alte Problem der Voltaschen Kette mit ihrer Hilfe gelöst haben. Ja, man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, dass die Zukunft der Theorie uns geradeswegs auf die letzten Fragen der Chemie, das Wesen der Valenz und der Verwandtschaftskräfte, leiten wird, und so darf man behaupten, dass der Gedanke von Arrhenius zu den bedeutendsten und fruchtbarsten gehört, die je der theoretischen Chemie geschenkt worden sind.

Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie.

Von

Dr. **Gustav Rauter**, Charlottenburg.

Einleitung.

Die Schwefelsäureindustrie schien bis vor wenigen Jahren zu der geringen Zahl von Industriezweigen zu gehören, die durch die neueren Fortschritte von Wissenschaft und Technik nur in ihren Einzelheiten verbessert, dagegen nicht wesentlich umgestaltet werden konnten. War man sich zwar über die Natur des Schwefelsäurekammerbetriebes vom theoretischen Standpunkte aus noch immer nicht einig, so schien er doch in der Praxis derartig durchgearbeitet zu sein, dass ein wesentliches Bedürfnis nach seiner Neugestaltung oder gar nach einem Ersatz für ihn nicht vorlag. Durch die bereits vor einer längeren Reihe von Jahren erfolgte Einführung zunächst des Gay-Lussac-Turmes, dann auch des Gloverturmes, waren die Wünsche der Schwefelsäuretechniker im grossen und ganzen erfüllt. Verbesserungsbestrebungen richteten sich nun eigentlich nur noch auf die möglichste Verminderung des Verbrauches an dem zur Herstellung der Schwefelsäure zwar durchaus nötigen, aber leider recht kostspieligen Salpeter. Das Ausbringen an Schwefelsäure aus den eigentlichen Rohstoffen selber, nämlich den schwefelhaltigen Mineralien, liess dagegen kaum etwas zu wünschen übrig.

Nur einen Fehler schien die Schwefelsäureindustrie noch zu haben, nämlich den, dass sich hundertprozentige Schwefelsäure oder gar Schwefelsäureanhydrid aus gewöhnlicher Schwefelsäure nicht darstellen liess. Aber man glaubte, diesen Mangel überhaupt nicht beseitigen zu können, da nun einmal die Schwefelsäure die unangenehme Eigenschaft hat, sich durch Eindampfen nicht ganz von Wasser befreien, oder gar in ihr Anhydrid und Wasser spalten zu lassen. Zwar hat es nicht an Versuchen gefehlt, die teure und umständliche Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, wie sie in Böhmen betrieben

wurde, durch ein besseres Verfahren zu ersetzen, aber diese Versuche waren nur in geringem Masse von Erfolg gekrönt worden. Namentlich schien es ausgeschlossen zu sein, das Anhydrid als solches auf einem anderen als dem bisherigen Wege vorteilhaft darzustellen[1]). Man glaubte vielmehr auch dieses nur auf dem Umwege über verdünnte Schwefelsäure gewinnen zu können, die man erst durch ein umständliches Spaltungsverfahren in ihre Bestandteile zerlegte, um diese dann nach Beseitigung des hierbei gebildeten Wassers wieder miteinander zu vereinigen.

Da trat nun vor einigen Jahren die überraschende Thatsache ans Licht, dass die Aufgabe, Schwefelsäureanhydrid in industriellem Massstabe und in jeder beliebigen Menge bequem darzustellen, längst gelöst sei, und dass schon seit Jahren grosse Mengen davon nach einem neuen Verfahren hergestellt würden[2]). Ja, man hörte sogar, dass das Verfahren so vorteilhaft arbeite, dass es nicht nur für die Darstellung von Anhydrid und für die Gewinnung von rauchender Schwefelsäure dienen könne, sondern dass es selbst zur Herstellung verdünnterer Schwefelsäure noch mit Nutzen angewendet werde.

Durch die im Zusammenhang mit dieser Veröffentlichung erfolgten Bekanntmachungen von Patentschriften, sowie auch durch sich daran anknüpfende Vorträge[3]) und Aufsätze von mancherlei Art sind die wesentlichen Bedingungen für ein gutes Arbeiten des neuen Herstellungsverfahrens für Schwefelsäureanhydrid, oder des Kontaktverfahrens, wie es meist genannt wird, allseitig bekannt geworden. Auch stellte es sich bald heraus[4]), dass man nicht nur an einer einzigen

---

[1]) R. Hasenclever, Chem. Ind. 1898, **22**, 28. — Cl. Winkler, Z. angew. Chemie 1900, **13**, 731.

[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 113932 vom 3. Juni 1898; 113933 vom 22. Juli 1898; 119059 vom 23. Juli 1898; 131871 vom 26. Februar 1901; 133247 vom 23. Dezember 1900; 133713 vom 23. Juli 1898; 133933 vom 27. Februar 1901; 140353 vom 24. März 1901; Engl. Pat. 10729 vom 23. Mai 1901; Engl. Pat. 12781 vom 22. Juni 1901; Amerikan. Pat. 692018 vom 28. Januar 1902.

[3]) R. Knietsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901, **34**, 4069; Chem. Ind. 1902, **25**, 6, 34, 64, 106.

[4]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst, D.R.P. 105876 vom 6. Januar 1898; 109483 vom 17. Mai 1898; 119505 vom 3. Januar 1899; 135877 vom 7. Februar 1902; 139554 vom 25. Januar 1902; Engl. Pat. 1385 vom 21. Januar 1901; Engl. Pat. 2368 vom 4. Februar 1901; Franz. Pat. 318770 vom 17. Februar 1902. — Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Oberhausen, und M. Schroeder, Düsseldorf, D.R.P. 102244 vom 17. Mai 1898; 115333 vom 12. Dezember 1898; 128554 vom 2. April 1901; 138695 vom 15. September 1900. Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, **22**, 348, 350, 351. — Verein chemischer

Stelle so glücklich gewesen war, das Geheimnis des Kontaktverfahrens aufzufinden, sondern dass man auch von anderer Seite, wenn auch freilich nicht seit so geraumer Zeit, an dessen Verwirklichung mit mehr oder weniger Glück gearbeitet hatte. Namentlich aber wurde durch die Erfolge der ersten Erfinder nunmehr auch noch eine ganze Reihe von anderen Fabriken und Forschern angeregt, sich mit der Herstellung des Schwefelsäureanhydrids zu beschäftigen, deren Mechanismus aufzuklären, und sich die Ausnutzung der gemachten Entdeckungen durch Patente zu sichern[1]). So erfolgte denn in den letzten Jahren eine förmliche Hochflut von Patentanmeldungen und Patenterteilungen auf Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Vermittlung von Kontaktstoffen, so dass bald die Hoffnung oder die Befürchtung laut wurde, dass der Betrieb der Schwefelsäurebleikammern nunmehr bald zu Gunsten des Anhydridverfahrens verlassen werden würde.

Jedoch waren andererseits auch diejenigen nicht müssig, die, durch die Erfolge des neuen Verfahrens angeregt, nun ihrerseits an der Verbesserung der Bleikammern arbeiteten. Wenn auch im grossen und ganzen an ihnen nichts von grundsätzlicher Bedeutung geändert werden konnte, so wurden sie doch in manchen Einzelheiten verbessert

---

Fabriken und A. Clemm, Mannheim, D.R.P. 106715 vom 31. Juli 1898; 107995 vom 31. Juli 1898; 108445 vom 9. Dezember 1898; 108446 vom 17. Dezember 1898; 136134 vom 13. Dezember 1899; Engl. Pat. 4610 vom 4. März 1901.

[1]) Verfahren und Apparate zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid von: P. Babatz, Engl. Pat. 1216/1900. — Bouhard und Loyer, Franz. Pat. 321573 vom 22. April 1902. — H. S. Blackmore, Amerikan. Pat. 686021 und 686022 vom 5. November 1901; desgl. (Reissued) 11995 vom 27. Mai 1902. — H. Briegleb, D.R.P. 121906 vom 25. Januar 1900. — Daub und Deuther, Engl. Pat. 9536 vom 24. April 1902. — O. Dieffenbach, Engl. Pat. 26537 vom 28. Dezember 1901. — H. A. Frasch, Amerikan. Pat. 715778 vom 16. Dezember 1902. — E. de Haen, D.R.P. 128616 vom 23. März 1900. — J. B. F. Herreshoff, Amerikan. Pat. 719332 und 719333 vom 27. Januar 1903. — R. Langhans, D.R.P. 134738 vom 19. November 1899. — W. Majert, D.R.P. 134928 vom 29. März 1901. — P. Naef, Engl. Pat. 20659 und 20660 von 1899; 18188 und 18191 vom 12. Oktober 1900; 14977 und 14966 vom 23. Juli 1901. — H. Neuendorf, D.R.P. 127846 vom 28. Oktober 1899. — New-Jersey Zinc Co. (G. C. Stone), Amerikan. Pat. 711186 bis 711188 vom 14. Oktober 1902. — H. Rabe, Engl. Pat. 3327 vom 15. Februar 1901. — E. Raynaud und L. Pierron, Engl. Pat. 16253 und 16254 vom 24. September 1900. — Schulze, D.R.P. 119279 vom 7. November 1899. — A. Sébillot, D.R.P. 109484 vom 27. Juli 1898. — P. Surcouf. Franz. Pat. 310600 vom 7. Mai 1901. — Tenteleefsche chemische Fabrik, Franz. Pat. 321275 vom 20. Mai 1902. — United Alcali Co., Engl. Pat. 10317 vom 5. Juni 1900. — E. Wenmaekers, Engl. Pat. 19905 vom 5. Oktober 1901.

oder wenigstens zu verbessern gesucht. Namentlich verliess man auch teilweise die altgewohnte Form viereckiger Kammern, um sich runden Reaktionskammern zuzuwenden, und schliesslich entbrannte auch von neuem wieder der Kampf um die Theorie des Bleikammerprozesses.

Nachdem aber nunmehr sich das den verschiedenen Darstellungsverfahren von Schwefelsäureanhydrid Gemeinsame nach den zahlreichen darüber gemachten Veröffentlichungen einigermassen übersehen lässt, und nachdem auch die Hochflut der Patenterteilungen auf diesem Gebiete einigermassen nachgelassen zu haben scheint, nachdem ferner auch über Schwefelsäurebleikammern und ihren Betrieb in den letzten Jahren recht zahlreiche Aufsätze, Mitteilungen und Patente erschienen sind, so ist es vielleicht angebracht, in folgendem ein kurzes Bild über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation zu geben.

Es soll nicht Aufgabe der nachfolgenden Mitteilungen sein, eine erschöpfende Geschichte der Darstellung der Schwefelsäure zu geben oder den gegenwärtigen Betrieb in allen Einzelheiten zu beschreiben. Es ist auch nicht der Ort, hier alle etwa gemachten Vorschläge, namentlich auch nicht bezüglich des Schwefelsäureanhydridverfahrens aufzuzählen und miteinander zu vergleichen; es soll nur eine Anschauung davon gegeben werden, wie man im allgemeinen in Schwefelsäurefabriken heutzutage arbeitet. Es schien deshalb auch angebracht, dem allgemein skizzierten Gange der Fabrikation nicht ein bestimmtes Verfahren zu Grunde zu legen, obschon es natürlich nahe gelegen hätte, über eines der am besten bekannten und am besten durchgearbeiteten Verfahren allein zu sprechen und auf andere Verfahren nur etwa gelegentlich hinzuweisen.

Infolgedessen ist auch die Nennung von Namen im nachfolgenden ganz unterlassen worden; diese sind vielmehr, wo ihre Erwähnung wünschenswert schien, in die Anmerkungen verwiesen. Auch die Litteratur ist lediglich in den Anmerkungen berücksichtigt und auch hier nur so weit gegeben, als sie Fragen betrifft, die für den heutigen Stand der Industrie von Wichtigkeit sind.

Noch heute wird die Schwefelsäureindustrie vielfach als ein Nebenzweig der Sodaindustrie betrachtet, wie ja auch in Lunges grossem Handbuch der Sodaindustrie die Schwefelsäure den ersten Band einnimmt. War jedoch diese Ansicht so lange selbstverständlich, als man nur das Verfahren zur Herstellung von Soda nach Leblanc kannte, so war sie schon nicht mehr ganz richtig, nachdem das Ammoniaksodaverfahren in die Technik eingeführt worden war. Von diesem Zeitpunkt ab verlor das Leblancsodaverfahren allmählich an Boden,

und die trotzdem zu vielen Zwecken noch nötige und sogar in immer steigendem Masse hergestellte Schwefelsäure wurde nicht mehr als ein Nebenerzeugnis der Sodafabriken, sondern in eigenen Schwefelsäurefabriken gewonnen, die sich nunmehr zum Teil namentlich auch als Nebenbetriebe an die Fabriken künstlicher Düngstoffe und organischer Farbstoffe anschlossen.

Immerhin blieb aber im grossen und ganzen die Darstellungsweise der Schwefelsäure gegen früher unverändert, so dass sie doch in gewissem Sinne als ein selbständig gewordener Rest der ehemals weiter verbreiteten Sodafabrikation nach Leblanc angesehen werden konnte. Ganz anders gestaltete sich jedoch die Sache, als das mehr als ein Jahrhundert alte Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern fast plötzlich einen Mitbewerber in dem sogenannten Kontakt- oder katalytischen Verfahren erhielt, das zwar an sich nichts Neues war, das man aber fast immer nur als einen Versuch mit untauglichen Mitteln angesehen, und höchstens zur Erzeugung von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure innerhalb gewisser Grenzen für vorteilhaft gehalten hatte.

Noch ist es nicht entschieden, ob auf die Dauer das Kammerverfahren oder das Kontaktverfahren für die Herstellung von Schwefelsäure den Sieg behalten, oder ob sich nicht — was wohl das wahrscheinlichste ist — mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellen wird, so dass etwa für schwächere und weniger reine Säure nach wie vor das Kammerverfahren, für stärkere und reinere dagegen das Anhydridverfahren Anwendung finden wird[1]).

Die Vertreter des Schwefelsäurekammerbaues haben denn auch keineswegs dem Aufkommen des Anhydridverfahrens ruhig zugesehen, sondern sich auch ihrerseits zu einer sorgfältigeren Durchbildung ihres Systems entschlossen, namentlich auch die früher fast ausschliesslich gebrauchte viereckige Grundrissform für die Kammern zum Teil aufgegeben und statt ihrer gelegentlich eine kreisförmige Form mit besser zu regelndem Gaswege gewählt. Auch der Anordnung und Ausbildung der Glover- und Gay-Lussac-Türme widmet man jetzt mehr Sorgfalt als früher, da man deren grossen Wert für einen geregelten Kammerbetrieb immer mehr erkannt hat. Es ist sogar von mehreren Seiten vorgeschlagen worden, die Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren unter gänzlicher Beseitigung oder wenigstens unter möglichster Verkleinerung der Kammern fast ganz oder ausschliesslich

[1]) Lüty und Niedenführ, Z. angew. Chemie 1902, 15, 242.

in Reaktionstürmen geschehen zu lassen[1]). Jedoch scheinen letztere Vorschläge wohl über das Ziel hinauszuschiessen.

Auch die Verfahren zur Konzentration von Schwefelsäure sind stetig vervollkommnet, wenn auch freilich nicht vollständig umgestaltet worden. Der Umstand, dass Schwefelsäure sich durch Eindampfen überhaupt nicht vollständig von Wasser befreien lässt, setzt von vornherein der Leistungsfähigkeit der hier in Betracht kommenden Apparate eine enge Grenze. Gerade hier ist denn auch der Punkt, wo das Kammerverfahren dem Anhydridverfahren unzweifelhaft weichen muss.

Kammerverfahren.

Die Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure beruhen im allgemeinen darauf, Gase aufeinander einwirken zu lassen, und zwar schweflige Säure einerseits, Sauerstoff andererseits. Da diese beiden Gase sich ohne weiteres nicht miteinander vereinigen, so ist die Mitwirkung von vermittelnden Stoffen nötig, als welche beim Bleikammerverfahren Salpetersäure und Wasser dienen. Während die Salpetersäure in die schliesslich entstehende Schwefelsäure nicht mit eingeht, sondern durch abwechselnde Reduktion und Oxydation immer wieder, wenn auch mit gewissen Verlusten, in den Kreislauf des Betriebes zurückkehrt, so addiert sich das Wasser der Verbindung von schwefliger Säure und Sauerstoff hinzu und bildet damit eine verhältnismässig verdünnte wässerige Lösung von Schwefelsäure.

Die Vorgänge in den Schwefelsäurebleikammern sind vielfach beobachtet und recht oft theoretisch untersucht worden, ohne dass sich jedoch bis jetzt eine vollkommen befriedigende Erklärung der Natur des Kammerprozesses daraus ergeben hätte[2]). Der Grund hierfür liegt einmal in der Schwierigkeit, die Vorgänge in grossen mit Gas erfüllten Räumen mit der nötigen Sicherheit und Genauigkeit zu erforschen, zumal diese Räume mindestens mehrere hundert, ja sogar öfters über 1000 cbm Inhalt haben. Da müssen an allen Stellen der Kammern Temperaturmessungen und Gasuntersuchungen angestellt werden. Auch muss die Bewegungsrichtung und die Bewegungsgeschwindigkeit der Kammergase an jeder Stelle des Systems ermittelt werden, ebenso auch der überall herrschende Ueber- oder Unterdruck.

---

[1]) Siehe diesen Vortrag S. 284.

[2]) Ed. Loew, Z. angew. Chemie 1900, **13**, 338. — Th. Meyer, ibid. 1901. **14**, 1245; 1902, **15**, 278. — G. Lunge, ibid. 1902, **15**, 145, 581, 931. — Fr. Riedel, ibid. 1902, **15**, 462, 858; 1903, **16**, 164. — E. Haagn, ibid. 1902, **15**, 583, 658, 1135.

Es kommt hinzu, dass die Betriebsleiter von Schwefelsäurekammern selten Zeit zu derartigen Untersuchungen haben, ja dass sie von einem einzelnen überhaupt gar nicht auszuführen sind, indem dieser nicht überall gleichzeitig anwesend sein oder alle sich zugleich an bis zu 100 m voneinander entfernten Stellen abspielenden Vorgänge überwachen kann. Auch sind in der Praxis die Posten der Betriebsleiter von Schwefelsäuresystemen in der Regel entweder mit jüngeren Chemikern besetzt, denen noch die nötige Erfahrung und die nötige Selbständigkeit fehlen, oder sie sind in den Händen von chemisch nicht vorgebildeten Personen, die zwar durch jahrelange Uebung im stande sind, anzugeben, ob eine Schwefelsäurekammer richtig arbeitet, und was etwa bei dem Auftreten gewisser Störungserscheinungen zur Wiederherstellung des Betriebes zu thun ist, die aber naturgemäss von dem Wesen der Erscheinungen selber keine Kenntnis haben können.

Auch die wenigen systematisch durchgeführten Versuche an Kammersystemen, die schon früher in der Litteratur veröffentlicht worden sind, können nicht viel Klarheit bringen, da fast ein jedes Kammersystem anders gebaut ist, und da namentlich die älteren Systeme der Art, an denen jene Versuche fast ausschliesslich gemacht worden sind, von den jetzt gebauten Kammern wesentlich abweichen.

Unter diesen Umständen dürfte es hier wohl nicht der Ort sein, auf den Streit der Meinungen über die Theorie der Vorgänge in den Schwefelsäurebleikammern näher einzugehen. Ein solches Eingehen würde sich auch auf engem Raume überhaupt kaum ermöglichen lassen, da zahlreiche voneinander nach den verschiedensten Richtungen abweichende Ansichten miteinander zu vergleichen und auf ihre Richtigkeit zu prüfen wären. Auch wäre es sogar nötig, nicht nur die Ansichten selbst zum Gegenstande kritischer Untersuchung zu machen, sondern auch in vielen Fällen auf die diesen zu Grunde liegenden Beobachtungen zurückzugreifen und zu erwägen, ob diese auch thatsächlich das beweisen, was man mit ihnen hat beweisen wollen. Da sich ausserdem alte Beobachtungen in dieser Hinsicht aus den darüber angegebenen Zahlen allein kaum mehr kontrollieren lassen, so wäre in Verfolg dieser Erörterung eine Reihe praktischer Versuche an Bleikammern wohl kaum zu vermeiden. Nur hierdurch kann diese Frage wirklich ihrer Lösung näher gebracht werden. Diese Versuche hätten sich dann nicht nur auf ein beliebiges Kammersystem und auf eine kürzere Zeit zu erstrecken, sie wären vielmehr an verschiedenen in ihrer Art als gut gebaut und gut geleitet anzusehenden Kammer-

systemen anzustellen und namentlich auch auf eine längere Zeit auszudehnen. Gerade diese Ausdehnung auf längere Zeit ist deshalb wichtig, weil sich nur hierdurch die Störungen genau in ihrem Einfluss übersehen lassen, die aus dem Gange der Oefen, dem Einfluss der Aussentemperatur, der Windrichtung, sowie aus sonstigen Zufälligkeiten herrühren. Auch können willkürlich hervorgerufene Veränderungen im Kammerbetriebe nur dann in ihren Folgen richtig beurteilt werden, wenn die jeweils gewählte Art des Betriebes eine längere Zeit hindurch fortgesetzt worden ist, und sich der entsprechende Gleichgewichtszustand auf die Dauer eingestellt hat.

Es wäre indessen zu wünschen, dass derartige Untersuchungen bald und mit genügenden Mitteln angestellt würden, da die Theorie des Bleikammerprozesses nicht nur für diesen selbst, sondern überhaupt für die Erklärung chemischer Vorgänge im allgemeinen sehr wichtig ist. Anderenfalls könnte leicht der Umstand eintreten, dass der Streit über die Natur des Schwefelsäurebleikammerverfahrens dieses selbst überdauert, ohne dass es nach etwa stattgefundenem Eingehen der Bleikammern noch möglich sein könnte, ihn aus dem Gebiet bloss theoretischer Erörterungen wieder auf den Boden des schliesslich doch allein entscheidenden Versuches zurückzuführen.

Die zum Betriebe der Schwefelsäurebleikammern nötige schweflige Säure wird zum grössten Teile durch Abrösten von Schwefelkies, oder auch von Zinkblende oder anderen Erzen, oder von Schwefel oder ausgebrauchter Gasreinigungsmasse in einem Strom überschüssiger atmosphärischer Luft gewonnen. Die so erhaltenen heissen Röstgase durchströmen alsdann einen Reaktionsturm, den sogenannten Gloverturm, und geben hier ihre Wärme an ihnen entgegenfliessende verdünntere Schwefelsäure zum Teil ab, indem sie zugleich aus dieser eine gewisse Menge an Wasserdampf aufnehmen. Die verdünnte Schwefelsäure wird hierbei konzentriert, aber auch durch Flugstaub mehr oder weniger verunreinigt, und fliesst unten aus dem Turm als Gloversäure von 1,7 spezifischem Gewicht ab. Diese kommt wegen ihres unansehnlichen Aeusseren in der Regel nicht in den Handel, sondern wird von den Schwefelsäurefabriken selber nach Möglichkeit verbraucht. Namentlich dient sie auch zur Darstellung von gewöhnlichem Sulfat, das später zur Sodafabrikation verwendet wird, wogegen sie für die Herstellung von reinem Sulfat zur Glasfabrikation wegen ihres, namentlich aus dem Flugstaub der Röstöfen aufgenommenen Eisengehaltes nicht brauchbar ist.

Der Gloverturm ist auch der geeignetste Ort, um die nötige

Salpetersäure dem Betriebe zuzuführen. Man gibt zu diesem Zwecke einesteils die salpetersäurehaltige Schwefelsäure, die sogenannte Nitrose auf ihn auf, die von dem Gay-Lussac-Turm abfliesst, und ersetzt andererseits hier auch die in dem System entstehenden Salpetersäureverluste durch Zugabe von Salpetersäure als solcher, oder von sogenannter Abfallsäure, wie sie namentlich bei dem Nitrieren von Schiessbaumwolle mittels eines Gemisches aus Schwefelsäure und Salpetersäure in grossen Mengen erhalten wird. Die in dieser Abfallsäure befindlichen Anteile an organischen Stoffen werden einesteils zu Kohlensäure oxydiert und gelangen auf diese Weise in die Kammern, ohne wegen ihrer geringen Menge hier Schaden anzurichten. Andererseits werden sie verkohlt und tragen so zu einer Dunkelfärbung der Gloversäure bei, die aber bei deren Unreinheit nicht weiter ins Gewicht fällt.

Ferner ist es vielfach üblich und sogar als besonders vorteilhaft empfohlen worden, die Salpetersäure in der Form von Salpeterlösung auf dem Gloverturm aufzugeben. In diesem Falle setzt sich der Salpeter mit den in dem Turm enthaltenen Säuren um und bildet freie Salpetersäure, während die Gloversäure dadurch einen gewissen Gehalt an Natron aufnimmt. Es leuchtet ein, dass dies nichts schadet, wenn die Schwefelsäure ohnedies z. B. zur Herstellung von Sulfat verwendet wird, wo dann das Natron als solches nutzbar gemacht wird. Auch erspart man durch die Zugabe von Salpeterlösung statt der Salpetersäure die besondere Herstellung letzterer, muss dann aber auch andererseits auf die Herstellung von Bisulfat als solchem verzichten, das bei der gewöhnlichen Salpetersäuregewinnung nebenbei abfällt:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Im allgemeinen dürfte dieser Verzicht allerdings nicht so schwer ins Gewicht fallen, da das Bisulfat bisher als ein ziemlich wertloser Abfall galt, den man um jeden Preis beseitigen musste. Neuerdings ist man jedoch immer mehr zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Bisulfat bei der Herstellung von Sulfat sehr bequem und unter voller Ausnutzung der in ihm enthaltenen Stoffe nutzbar gemacht werden kann, indem man Salzsäure und Sulfat entweder ausschliesslich aus Kochsalz und Bisulfat herstellt, oder wenigstens ein Gemisch von Kochsalz, Bisulfat und Schwefelsäure hierzu verwendet:

$$NaHSO_4 + NaCl = HCl + Na_2SO_4.$$

In älteren Fabriken ist es noch vielfach üblich, die Salpetersäure auf die Weise in den Kammerprozess einzuführen, dass man in dem

Gasweg zwischen Röstöfen und Gloverturm gusseiserne Schalen einschaltet, die mit Salpeter beschickt werden. Hierbei wird dieser durch die heissen schwefligsauren, übrigens auch Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Röstgase zersetzt und in Bisulfat verwandelt, während sich nitrose Dämpfe den Röstgasen beimischen. Eine derartige Anordnung der Salpetersäurezufuhr kann indessen nicht als vorteilhaft angesehen werden. Zunächst wirkt der Salpetersäureofen zwischen Röstofen und Glover störend. Alsdann dürfte es wirklich zwecklos sein, die nitrosen Dämpfe den ganzen Gloverturm durchziehen zu lassen und somit dessen Inhalt und Mantel den Einflüssen der Stickstoffverbindungen noch mehr auszusetzen, als es dann der Fall ist, wenn diese oben auf den Turm aufgegeben werden. Ferner ist auch eine Regelung des Salpetersäurezusatzes viel leichter auszuführen, wenn dieser auf dem Turm erfolgt. als wenn er mittels Eingebens von festem Salpeter in den Gaskanal bewirkt wird.

Die Gase, die nunmehr in die Bleikammern eintreten, enthalten ausser schwefliger Säure, Stickstoff und Sauerstoff namentlich auch Stickstoffverbindungen, Wasserdämpfe und bereits fertige Schwefelsäure. Letztere hat sich einesteils im Gloverturm selber schon in einem gewissen Umfange durch die Wirkung der verschiedenen ihn durchströmenden Stoffe aufeinander gebildet, ist insbesondere hier auch aus Schwefelsäureanhydrid entstanden, das sich in beschränkter Menge bei dem Abrösten der Schwefelkiese u. s. w. schon ohne weiteres bildet. Die Hauptmenge der im Gloverturm selber erzeugten Schwefelsäure wird indessen mit der ihn von oben nach unten durchströmenden Säure weggeführt und fliesst mit letzterer zugleich in flüssiger Form aus dem Turm aus.

Die Gase gelangen nunmehr in die Bleikammern und erhalten hier nochmals einen Zusatz von Wasser, der in der Regel als Dampf gegeben wird. Es ist auch vorgeschlagen und vielfach versucht worden, das noch fehlende Wasser in Gestalt von einem fein verteilten Sprühregen flüssigen Wassers in die Kammern einzuführen, um in diesen die Temperatur nicht noch unnötig zu erhöhen. Man hat jedoch im allgemeinen mit der Verteilung von flüssigem Wasser keine günstigen Erfahrungen gemacht, jedenfalls aber nicht wegen Unvorteilhaftigkeit dieses Verfahrens an sich, sondern wegen mangelhafter Konstruktion der bisher zu seiner Zerstäubung dienenden Apparate, die indessen stetig verbessert werden[1]). Diese Apparate müssen einesteils so ein-

[1]) P. Kestner, Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, **22**, 333.

gerichtet sein, dass sie durch etwa in dem Wasser enthaltene Verunreinigungen nicht verstopft werden, und andererseits aus einem Material bestehen, das den Kammergasen gegenüber genügend widerstandsfähig ist, um nicht fortwährend Ausbesserungen nötig zu machen. Eine derartige Widerstandsfähigkeit muss um so eher verlangt werden, als es sich von aussen her nicht immer gut beobachten lässt, ob der Apparat im Inneren der Kammer richtig arbeitet, oder ob er nicht etwa statt eines feinen Sprühregens einen oder mehrere geschlossene Wasserstrahlen in die Kammer einleitet.

Es ist übrigens auch vorgeschlagen worden, die Einführung der Salpetersäure in die Bleikammern mit der Wasserzerstäubung zu verbinden, indem man statt Wasser eine Lösung von Salpeter in die Kammern einführt[1]). Es wurde hierbei hervorgehoben, dass unter diesen Umständen die in die Kammer eingeführten Stickstoffverbindungen unmittelbar im Entstehungszustande wirksam würden, wodurch ihr Wirkungsgrad bedeutend gesteigert und demgemäss eine Ersparnis daran erzielt werde. Es ist indes nicht wohl anzunehmen, dass letzteres der Fall sein wird. Zudem ist die Zumischung von Salpetersäurelösung zu der in den Kammern sich niederschlagenden Säure durchaus nicht vorteilhaft. Während der Gloversäure ein Gehalt an fremden Stoffen im allgemeinen nichts schadet, so dürfte ein solcher für die Kammersäure nur dann gleichgültig sein, wenn sie später zur Düngerbereitung oder zu dergleichen Zwecken verwendet wird. Soll sie dagegen verkauft werden, oder soll sie eingedampft werden und zur Herstellung reinerer Säure dienen, so werden die darin enthaltenen Mengen an Natron unter Umständen recht lästig sein können.

Die Bleikammern bestehen durchgängig nicht aus einem einzigen Raume, sondern aus einer mehr oder weniger grossen Anzahl von Einzelkammern, deren im allgemeinen wenigstens drei angeordnet werden. Zunächst pflegt man eine kleinere Kammer, die sogenannte Vorkammer, in den Gasweg einzuschalten, in der dem Rest von Flugstaub Gelegenheit geboten wird, sich abzusetzen, der die hinter den Röstöfen befindlichen Flugstaubkammern, sowie auch den Gloverturm noch durchstrichen hat, ohne niedergeschlagen worden zu sein. Dieser Flugstaub besteht teils aus ursprünglich festen Körperchen, die nur vermöge ihrer grossen Leichtigkeit bis jetzt noch schwebend geblieben sind, teilweise auch aus ursprünglich dampfförmigen Körpern, die erst

[1]) Jean Potut, D.R.P. 122920 vom 6. März 1900 und 125665 vom 14. November 1900, Zusatz zu ersterem.

durch den Wärmeabfall zwischen Gloverturm und Bleikammer aus dem dampfförmigen Zustand in den flüssigen oder festen übergehen. Zu der ersteren Klasse gehört namentlich Eisenoxyd oder dergleichen, zu der zweiten namentlich Quecksilber. Letzteres findet sich in manchen Rohstoffen der Schwefelsäureerzeugung, namentlich auch in Zinkblenden, in geringer Menge und reichert sich dann im Schlamm der Bleikammern oft derartig an, dass eine gewisse Menge an Quecksilber ein — freilich nicht gern gesehenes — Nebenerzeugnis mancher Schwefelsäurefabriken bildet. Zu diesem Zwecke wird der Bleikammerschlamm mit Kalk neutralisiert und dann das Quecksilber aus ihm abdestilliert.

Es sei bemerkt, dass dieser Bestandteil der Schwefelsäure sich indessen nicht vollständig in den Kammern zu Boden schlägt, sondern dass er zum Teil in der Schwefelsäure gelöst bleibt, so dass quecksilberhaltige Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen öfters eine Ausscheidung an Quecksilber zeigt. So konnte z. B. der Berichterstatter in einer derartige Schwefelsäure verarbeitenden Fabrik an den tiefsten Punkten einer von der Schwefelsäure zu durchfliessenden Bleileitung von Zeit zu Zeit hier abgeschiedene Mengen von Quecksilber entnehmen und für den Laboratoriumsgebrauch verwerten.

Aus der Vorkammer gelangen die Gase nunmehr durch ein oder mehrere enge Rohre in die Hauptkammer. Durch die an diesen Einschnürungsstellen des Gasweges vor sich gehende stärkere Durchmischung der Gase wird eine erneute Lebhaftigkeit der Umsetzung bewirkt, so dass im vorderen Teile der Hauptkammer die Bildung von Schwefelsäure wieder einen lebhaften Verlauf nimmt. Auch wird in der Hauptkammer den Gasen noch an mehreren Stellen Wasserdampf zugeführt. Die sich hier niederschlagende Säure ist bedeutend reiner als diejenige, die sich in der Vorkammer niedergeschlagen hat, und ist wesentlich das, was unter dem Namen Kammersäure verkauft wird. Sie dient insbesondere auch zur Herstellung konzentrierterer Säure duch Eindampfen. Leider besitzt sie nur ein spezifisches Gewicht von 1,53 bis 1,57, das einem Prozentgehalt von etwa 62 bis 66 % reiner Schwefelsäure entspricht. Es liegt aber in der Natur des Kammerprozesses, dass er sich eben nur bei einem genügend grossen Wasserüberschuss gut durchführen lässt und dass er deshalb nur eine ziemlich verdünnte Säure liefern kann.

Aus der Hauptkammer treten die Gase nunmehr, um bei einer Einteilung in drei Kammerteile zu bleiben, in die Hinterkammer, in der auch noch eine gewisse Menge von Schwefelsäure gebildet wird, wo aber bei nunmehr weiter fortgeschrittener Erschöpfung des Gas-

gemisches der Vorgang der Säurebildung sich nicht wieder in der Art beleben kann, wie bei dem Uebergang aus der Vorkammer in die Hauptkammer. In der Hinterkammer werden auch verhältnismässig grössere Mengen an Stickstoffverbindungen von der flüssigen Säure mit niedergeschlagen, so dass die Säure aus der Hinterkammer nicht vorteilhaft als solche abgegeben werden kann, sondern mit zur Berieselung des Gloverturmes dienen muss. Hierdurch werden dann die in ihr enthaltenen Stickstoffverbindungen wieder nutzbar gemacht.

Dagegen gehen allerdings diejenigen Mengen an Stickstoffverbindungen verloren, die sich in der Hauptkammer der sich hier niederschlagenden Schwefelsäure beigemengt haben. Jedoch ist deren Betrag bei richtig geleitetem Betriebe nur sehr gering. Soll durch Eindampfen der Kammersäure reine Schwefelsäure hergestellt werden, so ist es mitunter richtig, die Stickstoffverbindungen, die in ihr enthalten sind, zu entfernen, namentlich in dem Falle, wenn die Schwefelsäure bei ihrer späteren Verwendung keine irgendwie oxydierenden Eigenschaften zeigen darf. Zu diesem Zwecke setzt man derartiger Schwefelsäure beim Eindampfen geringe Mengen von schwefelsaurem Ammoniak zu, so dass hieraus in Umsetzung mit den Stickoxyden der Säure Stickstoff, Stickoxydul und Wasser entstehen, die alsdann aus der Säure entweichen. Natürlich werden durch ein solches Verfahren die durch die Kondensation von Stickoxyden bewirkten Verluste an nutzbarem Stickstoff verdoppelt.

Von der Säure, die sich in der Vorkammer niederschlägt, gilt im allgemeinen das gleiche wie von der sich in der Hauptkammer bildenden Säure, nur dass sie wegen ihrer grösseren Verunreinigung durch Flugstaub u. dergl. nach Möglichkeit zu solchen Zwecken benutzt wird, wo es auf Reinheit nicht besonders ankommt.

Die Endgase aus der Hinterkammer enthalten nunmehr noch wesentlich Stickstoff, etwas Sauerstoff, sowie Stickstoffverbindungen; sie sollen frei sein von schwefliger Säure, von der sie jedoch mitunter noch einen geringen Anteil mit sich führen. Sie gelangen nunmehr in den Gay-Lussac-Turm. Es ist vorteilhaft, diesen Turm nicht an das Ende des Kammerbaues zu setzen, sondern ihn vorne neben den Gloverturm anzuordnen. Hierdurch wird erstens die Möglichkeit geboten, die Gase in einfachster Weise zwischen Kammer und Turm eine längere Rohrleitung durchströmen zu lassen, wodurch sie die für die Wirkung des Gay-Lussac-Turmes so sehr erwünschte vollständige Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur erfahren. Zweitens bietet aber auch diese Anordnung der beiden Türme nebeneinander noch

den Vorteil, dass die Standfestigkeit des ganzen Turmbaues hierdurch wesentlich vergrössert wird, namentlich in dem Falle, wenn man die verschiedenen Türme mehrerer Systeme unter einem gemeinschaftlichen Dach unterbringt. Auch die Bedienung des Kammersystems wird hierdurch wesentlich vereinfacht, da der Säurezufluss zu den verschiedenen Türmen gleichzeitig überwacht werden kann.

Auf den Gay-Lussac-Turm fliesst nun möglichst starke Säure auf, als welche am einfachsten ein Teil der Gloversäure verwendet wird. Es ist allerdings nötig, die Gloversäure, die für die Berieselung des Gay-Lussac-Turmes dienen soll, vorher abzukühlen, was entweder dadurch geschieht, dass man sie eine lange offene, flache Leitung durchströmen, oder dass man sie in geeigneten grossen Behältern längere Zeit stehen lässt. Letzteres ist deshalb vorzuziehen, weil das Durchströmen einer längeren Rinne mit verhältnismässig sehr grosser Oberfläche namentlich bei feuchter Witterung leicht Veranlassung zur Aufnahme von Wasserdampf durch die Schwefelsäure gibt, und weil ferner das Aufbewahren in grösseren Gefässen zur Klärung der Säure und damit zum Ausscheiden eines Teiles der in ihr enthaltenen Verunreinigungen wesentlich beiträgt.

Im Gay-Lussac-Turm wirkt nun die starke, kalte, ihn durchströmende Säure auf die nitrosen Abgase der Kammern ein und soll diesen die darin enthaltenen Stickstoffverbindungen vollständig entziehen, indem sie sich selber dabei in eine stickstoffhaltige Säure, die sogenannte Nitrose, verwandelt. Jedoch geht immer ein Teil der Stickstoffverbindungen unkondensiert durch die Gay-Lussac-Türme hindurch, namentlich in dem Falle, dass sich Stickoxydul gebildet hat, das sich einer Oxydation und Absorption durch den Gay-Lussac-Turm entzieht.

Es geht aber auch in Form von anderen Stickstoffverbindungen, namentlich von Stickoxyd, eine gewisse Menge an Salpetersäure verloren. Der durch letztere Verbindung entstehende Verlust lässt sich durch die Gelbfärbung der aus dem Gay-Lussac-Turm austretenden Gase leicht überwachen, indem sich das Stickoxyd hier mit dem Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd umsetzt. Es sei jedoch bemerkt, dass alte Praktiker der Schwefelsäurefabrikation gerade ein ganz geringes Gelbgehen der Kammern für einen Beweis guten Arbeitens halten und der Ansicht sind, dass die hier auftretenden Verluste nur gering seien im Vergleich zu den sonstwie entstehenden Verlusten, die bei vollkommener Farblosigkeit der Abgase unvermeidlich seien.

Wie im vorhergehenden angedeutet, so treten die Abgase des Gay-Lussac-Turmes aus diesem ohne weiteres ins Freie aus. Vielfach zieht man es jedoch vor, die Kammern noch mit einem saugenden Schornstein zu verbinden, z. B. mit dem einer Dampfkesselfeuerung oder dergl., um hierdurch einen besseren Zug im Kammersystem hervorrufen zu können.

Jedoch wird andererseits wieder in Abrede gestellt, dass ein solcher Zug überhaupt wünschenswert sei, und behauptet, dass es besser sei, in den Kammern durchaus mit einem gewissen Ueberdruck zu arbeiten. Auch werde durch die Verbindung mit dem Kamin eine genaue Ueberwachung des Systems erschwert, während sich bei direktem Austritt der Gase ins Freie der Betriebsleiter jederzeit ohne weiteres wenigstens von der Farbe der entweichenden Gase überzeugen könne.

Als Mittel, um eine zweckentsprechende Bewegung der Gase durch das Schwefelsäurekammersystem herbeizuführen, bedient man sich im allgemeinen der gegenseitigen Anordnung von Röstöfen, Kammern und Türmen, wodurch ein entsprechender Auftrieb erzielt wird [1]). Zu diesem Zweck legt man zunächst die Röstöfen im Verhältnis zum Kammerbau möglichst niedrig und lässt dann die Gase von den Oefen bis zum Eintritt in den Gloverturm rasch und möglichst hoch ansteigen, um ihre natürliche Wärme noch thunlichst vollständig zur Gewinnung des nötigen Auftriebes ausnutzen zu können. Den Gloverturm baut man so hoch, dass er ein möglichst grosses Mass von Arbeit leistet und die Gase schon bis fast auf die Temperatur abkühlt, die sie in den Bleikammern zunächst haben sollen.

Die Verbindungsrohre zwischen den einzelnen Kammern dürfen nicht zu eng gewählt werden, um zwar beim Austritt aus einer Kammer in die andere noch eine Durchmischung der Gase erzielen zu können, ohne dass jedoch hierbei nennenswerte Druckverluste entstehen. Ferner ist auch der Gay-Lussac-Turm genügend hoch zu wählen und namentlich mit einem hohen, zweckmässig in seiner Decke und nicht seitlich angeordneten Gasaustrittsrohr zu versehen, das ebenfalls nicht zu eng konstruiert sein darf, um auch hier Reibungswiderstände nach Möglichkeit auszuschliessen.

In einer zweckmässig angeordneten Kammeranlage steht daher der Gloverturm ziemlich stark erhöht über dem Boden. Die Gase

[1]) R. Hasenclever, Chem. Ind. 1899, **22**, 25 (mit Plan einer Kammeranlage). — R. Nörrenberg, ibid. 1899, **22**, 46, 68, 237 (ebenfalls mit Plan). — K. Eichhorn, ibid. 1899, **22**, 150.

treten aus ihm in die Bleikammern ein, die wiederum etwas höher gestellt sind als der Boden des Gloverturms, und von denen vielfach wiederum die Hinterkammer höher steht als die Hauptkammer. Sie senken sich dann aus letzterer abwärts und gehen durch eine lange Rohrleitung unter der Kammer durch nach dem Gay-Lussac, der etwas niedriger steht als der Gloverturm, der aber diesen an Höhe bedeutend überragt, und von dem aus wiederum das Gasaustrittsrohr an den über ihm aufgestellten Vorratsgefässen für Säure vorbei durch das Dach des Turmgebäudes hindurch ins Freie mündet. Die dem Gange der Oefen und den atmosphärischen Druckverhältnissen entsprechende Regulierung der Gasbewegung wird dann wesentlich durch Stellen eines am Gasaustrittsrohr befindlichen Schiebers besorgt.

Ist so das Schwefelsäuresystem in seinem Betriebe ganz auf natürlichen Zug angewiesen, so sind neuerdings mehrfach Vorschläge gemacht und auch in den Betrieb eingeführt worden, an Stelle des natürlichen Zuges Ventilatoren zur Bewegung der die Kammern durchstreichenden Gase zu verwenden. Diese Neuerung ist zwar zuerst in Deutschland versucht worden, hat aber hier kaum Eingang gefunden, sich dagegen in Amerika dem Vernehmen nach recht gut bewährt[1]). Der Ventilator wird hier zwischen Gloverturm und Bleikammer aufgestellt, so dass also Ofen und Gloverturm unter Zug, die Kammern und der Gay-Lussac-Turm dagegen unter Druck stehen. Hierdurch soll der Kammerbetrieb unabhängig von allen Zufälligkeiten des Ofenganges und der Witterung werden, und mit der Sicherheit einer maschinellen Betriebsvorrichtung arbeiten. Es ist jedenfalls anzunehmen, dass dem Ventilator im Schwefelsäurebetrieb eine wichtige Rolle zufallen dürfte, vorausgesetzt natürlich, dass es nach wie vor lohnend sein wird, an der Verbesserung des Kammerverfahrens zu arbeiten. Immerhin aber sind die Meinungen darüber noch geteilt, wo der Ventilator am besten anzuordnen sei, welche Abmessungen man ihm zu geben habe und aus welchem Stoffe man ihn herstellen müsse.

Andererseits wurde eine geregelte Führung der die Kammer durchströmenden Gase und damit eine bessere Ausnutzung des Kammerraumes noch auf einem ganz anderen Wege versucht, nämlich durch die sogenannten Tangentialkammern[2]), d. i. durch Kammern von

---

[1]) O. Mühlhäuser, Z. angew. Chemie 1902, **15**, 672. — G. Petschow, ibid. 1903, **16**, 12. — G. Plath, ibid. 1903, **16**, 159. — H. H. Niedenführ, ibid. 1903, **16**, 161. — P. Kestner, Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, **22**, 333.

[2]) Th. Meyer, D.R.P. 101376 vom 11. Mai 1898; Z. angew. Chemie 1900, **13**, 739; 1901, **14**, 1245; 1902, **15**, 278.

kreisförmigem Grundrisse, in die die Gase in tangentialer Richtung eintreten, während sie im Mittelpunkt der Kammern wieder austreten. Hierdurch wird ein spiralförmiger Weg der Kammergase erzielt, so dass die Schwefelsäurekammer nicht mehr einem von einem Flusse durchströmten weiten See, sondern etwa einem Strudeltopf ähnlich sieht. Hält man diese beiden Vergleiche für zutreffend, so leuchtet ein, dass im ersteren Falle sehr viel mehr Raum und Zeit zur Erzielung einer gewissen Durchmischung der Gase nötig sein wird als im zweiten Falle.

Die Tangentialkammern haben sich denn auch, den Mitteilungen des Erfinders zufolge, recht gut in die Praxis eingeführt und sind bereits in einer grösseren Anzahl von Ausführungen teils im Bau, teils schon im Betrieb.

Es muss indessen bemerkt werden, dass die durch das Tangentialkammersystem erzielten Ausbeuten an Schwefelsäure, auf die Einheit an Kammerraum berechnet, zwar grösser sind als die für gewöhnlich sonst in Deutschland gewonnenen Säuremengen, dagegen hinter denjenigen zurückstehen, die man in Frankreich bei sogenanntem Intensivbetrieb [1]) der Schwefelsäurekammern erreicht [2]). Es wäre interessant, zu hören, ob der Intensivkammerbetrieb auch schon auf Tangentialkammern ausgedehnt worden ist, und welche Ergebnisse damit erzielt worden sind. Jedenfalls ist es eine Frage, die nur durch praktische Versuche entschieden werden kann, ob sich die Vorteile beider Verfahren bei ihrer gleichzeitigen Anwendung addieren oder nicht.

Uebrigens sind auch früher schon gelegentlich Bleikammern in Gasometerform errichtet worden, ohne dass jedoch von besonders günstigen Betriebsergebnissen hierbei etwas bekannt geworden wäre [3]). Vermutlich hat jenen Kammern indessen die tangentiale Gaseinströmung gefehlt.

Was die Grösse der verschiedenen Kammersysteme anbetrifft, so schwankt diese, wie bereits angedeutet, ganz ungemein, nämlich von wenigen hundert bis zu 12000 cbm Inhalt. In der Praxis scheint bis jetzt ein Unterschied in der Zweckmässigkeit von grossen gegenüber kleineren Kammersystemen oder umgekehrt noch nicht festgestellt worden zu sein. Grössere Systeme sind jedenfalls leichter zu bedienen als eine Anzahl kleinerer Systeme von entsprechender Leistung;

---

[1]) Siehe diesen Vortrag S. 279.

[2]) G. Lunge, Z. angew. Chemie 1902, **15**, 152.

[3]) R. Hasenclever, Chem. Ind. 1892, **15**, 69.

sie erfordern auch im Verhältnis zum Kammerraum weniger Baukosten. Indessen haben sie andererseits insbesondere den Nachteil, dass man sie entweder voll betreiben oder ganz stillsetzen muss, während eine teilweise Betriebseinschränkung natürlich bei einer Anzahl von kleineren, voneinander unabhängigen Systemen leicht durchführbar ist.

Die Form der Kammern betreffend, so ist diese, wenn wir von den erwähnten Tangentialkammern absehen, im allgemeinen diejenige eines Körpers von rechteckigem Grundriss und von rechteckigem Querschnitt. Neuerdings werden jedoch vielfach auch Kammern von sechseckigem Querschnitt ausgeführt, der sich dadurch ergibt, dass die oberen beiden längslaufenden Kanten der Kammer abgeschrägt werden [1]). Diese Aenderung der Querschnittsform ist namentlich für die Konstruktion der Kammern vorteilhaft, da sie statt der die ganze Kammerfläche überdeckenden horizontalen Bleidecke zwei schräg gegeneinander zusammenlaufende Bleiflächen anordnet, die leichter herzustellen und zu überwachen sind, und die sich namentlich auch der Form des Kammergebäudes besser einfügen. Kommt die Kammer ins Freie zu stehen, wie es allerdings wenig empfehlenswert und in Deutschland auch nicht im Gebrauch ist, so begünstigen die schrägen Flächen das Abfliessen des Niederschlagswassers.

In wie viel Teilkammern ein System zerfällt, ist verschieden; während wir im vorhergehenden eine Vorkammer, eine Hauptkammer und eine Hinterkammer angenommen haben, so ziehen es andere Werke wieder vor, statt der einen Hauptkammer zwei Hauptkammern, oder statt der einen Hinterkammer zwei Hinterkammern anzuordnen, oder auch wiederum die Vorkammer ganz wegzulassen.

Jedenfalls dürfte wohl aus theoretischen Gründen, nämlich um die Aussenfläche und damit die Abkühlung des Kammersystems möglichst zu vergrössern, eine Einteilung des Ganzen in eine grössere Anzahl von Teilkammern, aus praktischen Gründen dagegen, nämlich um den Zug des Systems nicht zu sehr zu hemmen, oder vielmehr um die Reibung der Gase nicht zu sehr zu vergrössern, eine Verbindung der einzelnen Kammerteile durch möglichst weite Zwischenrohre am Platze sein.

Denken wir uns nunmehr die einzelnen Kammern recht klein, die einzelnen Zwischenrohre aber recht weit, so werden wir schliesslich zu einer Anordnung gelangen, die sich wesentlich als eine von

[1]) R. Hasenclever, Chem. Ind. 1899, 22, 26.

Kühlschächten durchzogene Bleikammer kennzeichnet. Derartige Kühlschächte sind in der That von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, und ihr Einbau in das Kammersystem soll denn auch die erwarteten günstigen Folgen gehabt haben. Es ist natürlich von vornherein ebensowohl möglich, Kühlstollen quer durch die Kammer, wie Kühlschächte senkrecht durch sie anzuordnen; jedoch dürfte letzteres aus baulichen Gründen sowohl, wie auch wegen des leichteren Hindurchstreichens der kühlenden Luft jedenfalls den Vorzug verdienen.

Ob man den Boden des Kammersystems mit Decke und Wänden aus einem Stück macht, oder ob man Decke und Wände wie eine Glocke in die durch den Kammerboden und einen ringsum aufstehenden Rand gebildete Schale einhängen lässt, ist eine Sache, die je nachdem verschieden gehandhabt wird. Während letzteres den Boden von den übrigen Teilen der Kammer unabhängig macht, so wird durch ersteres ein vollständiger Abschluss des Kammerraumes nach aussen auch bei zufällig etwa erfolgtem gänzlichem Auslaufen des flüssigen Kammerinhaltes gewährleistet.

Absichtlich wird man allerdings die Kammer nie ganz entleeren, da die Gegenwart einer gewissen Menge von fertiger Schwefelsäure dem Kammerprozess förderlich sein soll, wie auch namentlich deshalb, weil die Kammern zugleich als die geeignetsten Vorratsbehälter für Schwefelsäure dienen.

Da bei einer gut konstruierten Anlage für die Herstellung von Schwefelsäure unter den Kammern stets sehr viel freier Raum vorhanden ist, mit Ausnahme von dem Fall natürlich, dass die natürliche Gestaltung des Bodens es erlaubt, die Kammern in geringerer Höhe über dem Erdboden anzubringen, so liegt es nahe, diesen Raum durch den Einbau von Röstöfen, Eindampfapparaten, Laboratorien u. s. w. auszunutzen. Bei älteren Anlagen dieser Art finden wir denn auch in der That oft genug alles dieses, sogar Wohnungen und angeblich mitunter selbst Dampfkessel unter den Kammern untergebracht. Jedoch ist dies in neuerer Zeit mit Recht unterlassen worden, da die im Halbdunkel unter den Kammern liegenden Anlagen recht wenig übersichtlich sind, zumal die die Kammern tragenden Pfeiler oder Stützen den Raum in recht unerwünschter Weise beengen. Auch können ferner bei einem etwaigen Bruche des Kammerbodens und infolgedessen stattfindendem Auslaufen des Kammerinhaltes die darunter befindlichen Anlagen unter Umständen recht stark in Mitleidenschaft gezogen werden.

Man verlegt deshalb jetzt allgemein die Röstöfen sowohl wie alle mit dem Kammerbetrieb in Verbindung stehenden Anlagen in einen Anbau des Kammerhauses und ordnet unter den Kammern selbst zweckmässig nur noch Säurebehälter, Kieslager, Steinkohlenlager oder dergl. an.

Was den Bau der Kammern selbst betrifft, so pflegt man diese auch dann, wenn die Geländeverhältnisse es erlauben würden, sie vollständig zu ebener Erde anzulegen, doch immer genügend hoch über dem Boden anzuordnen, um ihre untere Fläche genau zu überwachen und nötig werdende Ausbesserungen bequem ausführen zu können. So stehen sie denn oft recht beträchtlich, etwa 4 bis 7 m über dem Erdboden, und zwar auf gemauerten Pfeilern, auf eisernen Säulen oder hölzernen Pfosten. Es ist bei deren Berechnung sorgfältig darauf achtzugeben, dass die tragende Konstruktion selbst dann noch genügende Sicherheit gewährt, wenn die Kammern über das gewöhnliche Mass hinaus mit Säure angefüllt sind. Es ist zweckmässig, die Kammern mit einem leichten Gebäude zu umgeben, und namentlich auch überall mit einem Dache zu überdecken, um sie vor unmittelbarer Sonnenbestrahlung, sowie vor Schnee und Regen zu schützen. Geeignete Ventilationsvorrichtungen werden dazu dienen, stets einen kühlenden Luftzug im Kammerhause aufrecht zu erhalten.

Bezüglich des Ausbringens an Schwefelsäure, das in den Bleikammern erzielt wird, sind die vorliegenden Angaben sehr verschieden. Was die Ausnutzung des in den schwefligsauren Gasen enthaltenen Schwefels anbetrifft, der in die Kammern eintritt, so stimmen allerdings hier die Angaben wohl ziemlich dahin überein, dass Verluste an solchem nicht oder nur in kaum nennenswerter Weise stattfinden. Grösser sind schon die Verluste an Schwefel, die durch unvollkommenes Abrösten der Schwefelkiese u. s. w. entstehen.

Jedoch sind diese Verluste bei Schwefelkies insofern nicht ins Gewicht fallend, als dieser ein sehr billiger Rohstoff ist. Auch sind die hier entstehenden Abbrände in der Regel doch wertlos, so dass es demgemäss auch an und für sich gleichgültig ist, wie sie zusammengesetzt sind, insbesondere ob und wieviel Schwefel sie noch enthalten. Dagegen ist bei dem Abrösten von Zinkblende die möglichst vollständige Entfernung des Schwefels aus den Abbränden wichtig, weil dieser bei der Zinkgewinnung stören würde. Da die Abröstung von Zinkblenden andererseits ausschliesslich aus dem genügend zerkleinerten Material in Fortschaufelungsöfen unter genügender Durcharbeitung erfolgt, so wird hier schon deswegen eine weit bessere

Ausnutzung des Schwefels leichter zu erzielen sein, als es bei Eisenkies der Fall ist.

Leider sind die über das Ausbringen an Schwefelsäure veröffentlichten Zahlen ausserordentlich schwer zu vergleichen, da sie fast überall auf andere Einheiten bezogen werden, oft auch gar nicht aus ihnen zu entnehmen ist, welche Grundlage eigentlich der Berechnung zu Grunde liegt. Der eine gibt seine Ausbeute an, bezogen auf 100 Teile Schwefel, der andere auf 100 Teile Schwefelkies mit oder sogar ohne Angabe des Schwefelgehaltes. Wird der Schwefelgehalt angegeben, so bezieht diesen der eine wiederum auf den Gesamtschwefel des Minerals, der andere nur auf den nutzbaren Schwefel, d. h. auf den Betrag, der thatsächlich durch das Röstverfahren in schweflige Säure verwandelt worden ist.

Ebenso bezieht das eine Werk seine Angaben auf das Gewicht thatsächlich erzeugter Säure, wobei es die Säure so rechnet, wie sie eben ausfällt. Eine andere Fabrik rechnet ihre sämtliche erzeugte Säure in Kammersäure von 1,53 bis 1,57 spezifischem Gewicht um. Andere Werke legen wieder Säure von 1,7 oder 1,84 spezifischem Gewicht zu Grunde, und schliesslich berechnen wieder andere ihre Säure auf 100%ige Schwefelsäure oder auf Schwefelsäureanhydrid.

Aehnlich ist es auch mit dem Salpeter, der bald als Salpeter berechnet wird, wie er im Handel vorkommt, bald als 100%iger Salpeter, bald als 100%ige Salpetersäure und schliesslich noch als Salpetersäure von irgend einer beliebigen Stärke.

Es kommt hinzu, dass bei der Umrechnung der verschiedenen Körper ineinander oft sehr ungenau verfahren wird, und dass namentlich bei der Berechnung der gewöhnlichen, meist sehr unreinen Schwefelsäure die für reine Säure aufgestellten Tabellen ohne weiteres Anwendung zu finden pflegen. Auch pflegt man sich bei der Ermittelung des spezifischen Gewichtes der Säuren noch immer nicht allgemein des wirklichen spezifischen Gewichtes oder eines unmittelbar auf solches bezüglichen Aräometers, sondern meistens oft recht fragwürdiger Bauméspindeln zu bedienen[1]). Abgesehen davon sollte man sich für die Gehaltsermittelung *starker* Schwefelsäure, von etwa 90% ab, doch überhaupt nicht des spezifischen Gewichtes, sondern der Analyse bedienen, da ja bekanntlich starke Schwefelsäuren keine einfachen Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht

[1]) G. Rauter, Dingl. Pol. Journ. 1901, **316**, 677. — Normal-Eichungskommission, Z. angew. Chemie 1902, **15**, 188.

und Prozentgehalt mehr zeigen, eine Thatsache, die die Begriffe von 1,84 spezifischem Gewicht, oder gar von 66° Baumé als wenig geeignet zur genauen Charakterisierung irgend einer Säure erscheinen lässt.

Schliesslich gibt es auch sogar heutzutage immer noch Leute, die sich das Rechnen nach metrischem Mass und Gewicht noch nicht angewöhnt haben. Wenn derartige, in anderweitigen Gewichtssystemen angegebene Zahlen sich in englischen, amerikanischen oder russischen Veröffentlichungen finden, so kann man ja an sich dagegen nichts sagen; es ist hier in jedem Falle Aufgabe des Uebersetzers, bei der Bearbeitung solcher Angaben fürs Deutsche diese in allgemein verständliche Werte umzurechnen. Wenn aber sogar Veröffentlichungen aus deutschen Fabriken noch heutzutage in seit mehr als 30 Jahren ausser Gebrauch gesetzten Gewichtssystemen erfolgen, so kann dies immerhin nur als ein Zeichen von Rückständigkeit angesehen werden.

Was nun die Einheiten angeht, auf die man zweckmässig alle Angaben über das Ausbringen von Schwefelsäure beziehen soll, so sind hier am besten wohl folgende zu wählen. Für Schwefel wäre die Menge des thatsächlich verbrannten Schwefels am zweckmässigsten, da der in den Röstrückständen noch enthaltene Schwefel ja überhaupt nicht in den eigentlichen Schwefelsäurebildungsprozess hineingezogen wird, und da die Erzeugung der schwefligsauren Gase eine Sache für sich ist und mit der Herstellung der Schwefelsäure nur lose zusammenhängt. Man kann ja auch vor ein und dieselbe Schwefelsäurekammer je nach Belieben Kiesröstöfen, Blenderöstöfen oder Schwefelbrenner vorschalten, und wechselt damit in der That ja auch öfters.

Die Schwefelsäure wird am besten auf 100%ige Säure bezogen, neben der nur noch Schwefelsäureanhydrid in Frage kommen könnte, da ja allein diese Einheiten von feststehendem Werte sind. Bezeichnungen nach dem spezifischen Gewichte oder gar allgemeine Angaben, wie Kammersäure, Gloversäure, konzentrierte Schwefelsäure u. s. w., sind dagegen vollständig unzuverlässig.

Aus ähnlichen Gründen wird auch für den Salpeterzusatz entweder reines salpetersaures Natron oder besser noch Salpetersäure von 100 % zur Grundlage zu nehmen sein.

Wenn wir nun die für das Ausbringen an Schwefelsäure angegebenen Werte vergleichen, so fallen zunächst die grossen Unterschiede ins Auge, die in dem Ausbringen an Schwefelsäure auf das

Kubikmeter Kammerraum bestehen. Wir können hier wohl zwei Arbeitsmethoden unterscheiden, deren eine, wesentlich in Deutschland befolgte, in erster Linie darauf hinausgeht, unter möglichster Ausnutzung der Rohstoffe, namentlich unter möglichster Verringerung des Salpeterverbrauches, wie unter möglichster Schonung des Apparates zu arbeiten. Die andere Methode dagegen, die namentlich in Frankreich befolgt wird, verfolgt als höchstes Ziel das Ausbringen möglichst grosser Mengen an Säure auf die Einheit Kammerraum, und damit eine möglichst günstige Ausnutzung des in der immerhin recht kostspieligen Schwefelsäurefabrik angelegten Betriebskapitals.

Bei der ersten Arbeitsweise wird auf den Kammerraum weniger Säure erzeugt, etwa 2 bis 3 kg auf das Kubikmeter in 24 Stunden, und zwar unter möglichster Ersparnis an Betriebskosten. Nach dem zweiten Verfahren wird bedeutend mehr Säure erzeugt, nämlich etwa 4 bis 6 kg Säure auf das Kubikmeter in 24 Stunden, aber vielleicht unter stärkerem Aufwand an Salpeter und bei grösserem Verschleiss der Apparate. Es wird natürlich Sache einer für jeden einzelnen Fall durchzuführenden Rechnung sein, nach welcher von beiden Arten man arbeiten will.

Der Aufwand an Salpeter oder Salpetersäure zur Erzielung einer gewissen Menge von Schwefelsäure wird ebenfalls ausserordentlich verschieden angegeben. Rechnen wir die betreffenden Werte auf reine Salpetersäure und reine, 100%ige Schwefelsäure um, so scheint ein Salpeteraufwand von $1/2$ % das günstigste, jedoch in der Praxis nur selten erreichte Verhältnis darzustellen. In der That scheint man im allgemeinen durchschnittlich etwa 1 % Salpetersäure zu benötigen, welcher Betrag jedoch in schlecht eingerichteten Fabriken öfters bedeutend überschritten wird. Namentlich wird durch ungenügende Abmessung von Glover- und Gay-Lussac-Turm der Salpetersäureverbrauch ziemlich in die Höhe getrieben. Bei der Kostspieligkeit des Salpeters ist es erklärlich, wenn auch nicht vollkommen berechtigt, dass manche Fabriken den bei der Herstellung ihrer Schwefelsäure aufgewendeten Salpeterverbrauch in erster Linie als Massstab für ein gutes Arbeiten der betreffenden Anlage wählen.

Nebenbetriebe des Schwefelsäurekammerverfahrens.

Abgesehen von den Röstvorrichtungen zur Entwicklung der nötigen schwefligen Säure, sowie von der Gewinnung der Salpetersäure, falls diese als solche verwendet wird, bilden namentlich auch

die Apparate ein wesentliches Zubehör des Schwefelsäurekammerbetriebes, die dazu dienen, den Kreislauf der Säure in ihm aufrecht zu erhalten. Die Säure muss verschiedentlich auf Türme hinaufbefördert werden, diese dann durchfliessen, und, wenn sie unten angekommen ist, wiederum auf einen andern Turm hinauf, um dann noch einmal entweder Stickstoffverbindungen aufzunehmen oder abzugeben. Wie gross die zu bewegenden Mengen an Säuren sind, ist im allgemeinen schwer zu sagen; in dieser Beziehung hängt viel von der Einteilung des ganzen Systems, viel auch von der Ansicht des betreffenden Betriebsleiters ab. Jedenfalls dürfte im allgemeinen die zu bewegende Säuremenge ein Vielfaches der ganzen Produktion an Säure sein, so dass also jeder Teil Säure, soweit er nicht aus der Hauptkammer ohne weiteres abgezogen und zu andern Zwecken verwendet wird, einen mehrfachen Kreislauf durch die verschiedenen Türme auszuführen hat.

Sind die Türme hoch und genügend gross, so wird es natürlich weniger oft nötig sein, die Säure auf sie hinaufzubefördern, als wenn sie klein und unzureichend sind, und in ihnen die Säure nur schlecht ausgenutzt werden kann. Allerdings ist in ersterem Falle auch die erforderliche Druckhöhe bedeutend grösser als in letzterem Falle. Die gesamte zu überwindende Druckhöhe ist bei solchen hochstehenden und an sich recht hohen Türmen und bei dem Umstande, dass die Säure nicht unmittelbar auf den Turm selber, sondern zunächst in einen darüber befindlichen Behälter hinaufgedrückt werden muss, oft recht bedeutend und kann unter Umständen etwa 30 m oder sogar mehr betragen, was bei einem spezifischen Gewicht von 1,7 fünf Atmosphären Druck und mehr ausmacht.

Um diese Arbeit zu bewerkstelligen, bedient man sich im allgemeinen mit Luftdruck betriebener Druckgefässe von oft recht bedeutendem Einzelinhalt. Konstruktionen selbstthätig arbeitender Druckgefässe, die einen ununterbrochenen Betrieb gestatten, sind mehrfach vorgeschlagen worden, haben sich aber noch nicht allgemein eingebürgert. Während sie den Vorzug haben, ein geringeres Mass von Wartung zu erfordern, haben andererseits die gewöhnlichen Druckgefässe ihrerseits den Vorzug, dass sie zugleich ein sehr genaues Messen der mit ihnen geförderten Säuremenge gestatten, was immerhin für die Beurteilung des Betriebes von Wichtigkeit ist. Auch nach Art der Mammuthpumpen wirkende Hebevorrichtungen sind gelegentlich empfohlen worden, ohne sich jedoch bis jetzt dauernd irgendwo eingeführt zu haben.

Saug- und Druckpumpen, wie sie für die Bewegung von Salzsäure vielfach im Gebrauch sind, werden für den Betrieb der Schwefelsäurekammern nicht verwendet, weil die in Betracht kommende Druckhöhe und das spezifische Gewicht der Flüssigkeiten zu gross sind.

Für gewöhnlich pflegen mit Schwefelsäurebleikammern auch Vorrichtungen zum Verstärken der Schwefelsäure verbunden zu sein, die man kurzweg unter dem Namen Konzentrationen zusammenfasst. Als die einfachste derartige Konzentration stellt sich der Gloverturm dar, der, da er zum Denitrieren der von dem Gay-Lussac-Turm abfliessenden Säure schon so wie so nötig ist, als ein kostenlos arbeitender Apparat zum Eindampfen von Schwefelsäure bezeichnet werden darf. In ihm kann die Säure vorteilhaft bis auf 1,7 spezifisches Gewicht, entsprechend einem Prozentgehalt von etwa 77% H_2SO_4 eingedampft werden. Die Säure hier stärker einzudampfen ist nicht vorteilhaft, da alsdann die Füllung des Turmes zu stark angegriffen wird, auch die auf ihn aufzugebenden Säuren zu konzentriert sein müssen, wodurch dann wieder zu wenig Dampfentwicklung in ihm erfolgt und sein Zweck als Denitrierapparat leidet.

Will man ausserdem noch Säure von 1,7 spezifischem Gewicht herstellen, so pflegt dies in den sogenannten Konzentrationen auf 60° Baumé zu geschehen[1]). Dies sind gewöhnlich mit direkter Feuerung geheizte Bleiapparate, und zwar entweder mit Unterfeuerung oder mit Oberfeuerung. Die Anordnung mit Unterfeuerung ist am meisten verbreitet. Hierbei durchfliesst die Säure eine Reihe von hintereinander angeordneten bleiernen Pfannen, in denen sie einen Zickzackweg beschreibt, und unter denen die Feuergase dem Strom der Säure entgegengeleitet werden. Ihr Betrieb erfordert besondere Aufmerksamkeit, namentlich auch in der Hinsicht, dass die Temperatur in den Pfannen nicht über einen gewissen Grad hinausgehen darf, da bei zu starker Erhitzung das Blei reduzierend auf die Schwefelsäure einwirkt, so dass einerseits ein Durchbrennen der Pfannen, andererseits eine Ausscheidung von Schwefel erfolgen kann.

Die Pfannen mit Oberfeuerung sind leichter zu bedienen und liefern auch eine bessere Ausnutzung der in ihnen verwendeten Wärme. In ihnen durchstreichen Feuergase eine langgestreckte bleierne Pfanne, innerhalb deren das Ofengemäuer angeordnet ist, das dann natürlich, da die Pfanne selbst keinen Halt gewährt, durch sorgfältige Verankerung gegen Auseinanderfallen geschützt werden muss. Durch die

[1]) Ed. Loew, Z. angew. Chemie 1896, 9, 259.

unmittelbare Berührung der Feuergase mit der Säure wird letztere allerdings durch Flugasche verunreinigt und schwarz gefärbt, so dass das Eindampfen mit Oberfeuer sich trotz seiner grösseren Billigkeit im allgemeinen nur wenig Eingang verschafft hat. Vielleicht wird es von Vorteil sein, diese Apparate statt mit direkter Feuerung mit Gasfeuerung zu betreiben, wenn sich hierdurch die sonst eintretende Verunreinigung der Säure vermeiden lässt. Uebrigens ist auch vorgeschlagen worden, in derartigen Oberfeuerkonzentrationen selbst stärkere Säure als solche von 1,7 spezifischen Gewichts herzustellen[1]).

Auch ähnlich den Glovertürmen konstruierte, aber besonders geheizte Eindampfapparate sind ausgeführt worden, haben aber nicht mit zufriedenstellendem Ergebnis arbeiten können. Das Gleiche gilt für solche Eindampfapparate, bei denen statt direkter Feuerung Dampfheizung zur Anwendung kommen sollte.

Ferner sind verschiedene Vorschläge hier zu erwähnen, nach denen das Eindampfen von Schwefelsäure in der Weise erfolgen soll, dass man die Eindampfpfannen entweder auf den Röstöfen, oder auf den Gaskanälen von den Röstöfen zum Gloverturm anordnet[2]). Diese Vorschläge sind anscheinend äusserst vorteilhaft, indem dadurch an Brennstoff gespart werden und ein fast kostenloses Verdampfen erfolgen soll. Es ist indess zu erwägen, dass die hier den Röstgasen entzogene Wärme andererseits wieder für den Betrieb des Gloverturmes verloren geht, so dass das Verfahren thatsächlich nicht irgendwie verloren gehende Wärme ausnutzt, sondern um den Betrag, den es scheinbar erspart, die Leistungsfähigkeit des Gloverturmes herabsetzt. Ausserdem sind die auf dem Ofen oder auf den Feuerkanälen angebrachten Eindampfpfannen immerhin bei etwa erfolgendem Undichtwerden eine rechte Gefahr für diese. Schliesslich gerät auch noch durch eine derartige Anordnung der Eindampfapparat für reinere Säure — denn um diese wird es sich ja doch handeln — in unerwünschte Abhängigkeit von dem Ofenbetrieb, wie auch umgekehrt.

Weiter ist noch vorgeschlagen worden, Elektrizität zum Eindampfen von Schwefelsäure zu verwenden[3]), jedoch dürften diese Vorschläge wohl alle nur auf dem Papier geblieben sein.

---

[1]) L. Kessler, D.R.P. 122267 vom 9. September 1900.

[2]) A. Zanner, D.R.P. 134661 vom 2. April 1901. — W. R. Quinan, Amerikanisches Pat. 699011 vom 29. April 1902.

[3]) St. C. Peuchen und P. Clarke, D.R.P. 83526. — A. Friedländer, D.R.P. 127985 vom 22. Juli 1899.

Wird das Eindampfen von Schwefelsäure auf 1,7 spezifisches Gewicht bei Fortbestehen des Kammerbetriebes wohl auch ferner noch ein Zubehör zu diesem bilden, so dürften dagegen wohl die Vorrichtungen, um Schwefelsäure stärker einzudampfen, nach Einbürgerung des Schwefelsäureanhydridverfahrens langsam verschwinden. Sie bildeten ja auch bisher schon wegen der Kostbarkeit der bei ihnen verwendeten Apparate und wegen der grossen Aufmerksamkeit, die ihre Handhabung erforderte, wie auch wegen des verhältnismässig ausserordentlich grossen Brennstoffverbrauches den schwierigsten Punkt bei der Herstellung von Schwefelsäure.

Durchgängig geschieht die Herstellung von starker Schwefelsäure, der sogenannten 66grädigen Säure, in Platingefässen von verschiedener Konstruktion, die zweckmässig innen vergoldet sind, um den Angriff der Säuren auf das Metall zu verlangsamen. Es dürfte hier zu weit führen, auf die Einzelheiten in der Konstruktion der verschiedenen Platinapparate einzugehen, zumal man diesen ja doch wohl keine lange Dauer mehr voraussagen kann. Allerdings wird dieser Minderbedarf an Platin den Preis des technisch so wertvollen Metalles doch in keiner Weise zu ermässigen im stande sein, da auch abgesehen davon genug Nachfrage danach besteht, und es namentlich auch im Schwefelsäureanhydridverfahren reichlich Gelegenheit zur Verwendung finden wird.

Gewöhnlich werden die Platinapparate zum Eindampfen von Schwefelsäure in der Art angeordnet, dass mit ihrer Abhitze Bleipfannen zum Eindampfen der Säure auf 1,7 spezifisches Gewicht erhitzt werden, aus denen dann die Säure unmittelbar in die Platinapparate strömt, so dass also kein Wärmeverlust stattfindet. Wie stark sie hier eingedampft wird, ist je nach dem Verwendungszweck der Säuren verschieden; der Gehalt der 66grädigen Schwefelsäure schwankt zwischen 92 und 98%, welch letztere Zahl den technisch und fast auch den theoretisch höchsten Grad der durch Erhitzung zu bewerkstelligenden Konzentration angibt.

Was aus den Platinapparaten abdampft, ist, der Höhe der in ihnen herrschenden Wärme entsprechend, nicht reines Wasser, sondern verdünnte Schwefelsäure. Diese Destillatschwefelsäure wird wegen ihrer Reinheit namentlich auch als Akkumulatorensäure verwendet.

Ausser Platin dienen zur Herstellung stärkster Schwefelsäure auch noch gusseiserne Gefässe, sowie solche aus Porzellan oder aus Glas. Gusseiserne Gefässe werden von verschiedenen Seiten wegen der Billigkeit des Materials empfohlen, weil Gusseisen durch stärkste

Schwefelsäure kaum angegriffen wird[1]). Sie sind in Frankreich, England, Deutschland und Amerika stellenweise in Gebrauch gekommen. Gefässe aus Porzellan[2]), und zwar in treppenförmiger Anordnung, sind in England noch vielfach üblich. Glasgefässe dagegen scheinen gegenwärtig nicht mehr im Gebrauch zu sein, da sie zu leicht dem Springen ausgesetzt sind und sich demnach als das teuerste Material für den in Rede stehenden Zweck erwiesen haben.

Eine stärkere Konzentration der gewöhnlichen Schwefelsäure als durch Eindampfen ist durch Ausfrieren möglich und stand vor der Einführung des Schwefelsäureanhydridverfahrens hier und da im Gebrauch[3]). Zu diesem Zwecke wird zunächst auf gewöhnlichem Wege möglichst stark konzentrierte Schwefelsäure hergestellt und alsdann recht stark abgekühlt. Es krystallisiert hierbei reine Schwefelsäure, Monohydrat genannt, in weissen Prismen aus. Diese wurden, wie auch andere Krystalle, ausgeschleudert, dann in geschlossenen Gefässen geschmolzen und kamen mit einem Gehalte von etwa 99½ % Schwefelsäure in den Handel.

Herstellung von Schwefelsäure in Türmen.

Die guten Erfolge, die durch die Einführung des Gloverturmes in die Schwefelsäureindustrie erzielt worden waren, und der Umstand, dass, wie es sich herausstellte, dieser Turm bei richtiger Konstruktion sogar etwa ein Sechstel der gesamten in einem Kammersystem hergestellten Schwefelsäure allein schon erzeugt, gaben zu der Erwägung Veranlassung, ob es nicht möglich sei, nicht nur den Turmraum im Verhältnis zum übrigen Kammersystem bedeutend grösser zu nehmen, als es bisher der Fall war, sondern diese Steigerung sogar so weit zu treiben, dass er hinter dem Kammerraum an Grösse nicht viel zurückbliebe, unter Umständen sogar auch die Kammern zu Gunsten der Türme ganz zu unterdrücken.

Man machte denn auch zunächst die Türme bedeutend grösser als früher, so dass ihr Inhalt im ganzen etwa 3 bis 4 % des gesamten Kammerraumes ausmachte, und konstruierte sie namentlich auch zur besseren Ausnutzung der sie durchfliessenden Säure und des Auftriebes der sie durchströmenden Gase bedeutend höher als bisher. Auch ver-

---

[1]) The Clayton Aniline Co., D.R.P. 123609 vom 15. Februar 1899.
[2]) Th. G. Webb, D.R.P. 135886 vom 29. November 1901.
[3]) G. Lunge, D.R.P. 24402.

grösserte man vielfach ihre Zahl in der Weise, dass man bei grösseren Kammersystemen vor jedes System zwei Glovertürme nebeneinander vorschaltete oder ihm auch zwei Gay-Lussac-Türme in Hintereinanderschaltung anfügte. Manchmal findet man auch mehrere Kammersysteme mit einem gemeinschaftlichen Haupt-Gay-Lussac-Turme ausser dem jedem einzelnen System unmittelbar zugehörigen Gay-Lussac-Turm versehen. Es ist jedoch einleuchtend, dass die Anordnung eines Haupt-Gay-Lussac-Turmes die verschiedenen Systeme zu sehr in Abhängigkeit voneinander bringt, wie auch, dass andererseits die Hintereinanderschaltung mehrerer Türme leicht zughemmend wirkt.

Als ein wesentliches Mittel zur Verbesserung der kondensierenden Wirkung der in der Schwefelsäureindustrie gebräuchlichen Türme und dadurch zur Verminderung des Kammerraumes zu Gunsten der Turmwirkung, wurden namentlich auch aus übereinander gesetzten Siebplatten konstruierte Türme angelegentlich empfohlen[1]). Diese Türme, kurzweg Plattentürme genannt, bestehen aus zahlreichen, aus säurefestem Steinzeug gefertigten Sieben, die im wesentlichen so eingerichtet sind, dass die durch ein Sieb hindurchfliessende Flüssigkeit auf dem nachfolgenden Sieb zwischen je vier Löchern auftrifft, sich hier beim Auffallen zerstäubt u. s. w. Umgekehrt dringen die Gase durch die Löcher nach aufwärts, kommen dann in innige Wechselwirkung mit der Flüssigkeit und vereinigen sich über einer jeden Platte, um sich zum Durchgang durch die nächste Platte wieder zu zerteilen. Wenn auch diese Plattentürme theoretisch ausserordentliche Vorzüge bieten, so haben sie sich doch in Deutschland allem Anschein nach nur wenig in die Praxis einführen können, scheinen dagegen im Ausland häufiger in Gebrauch zu stehen. Wahrscheinlich ist der Grund der Abneigung der deutschen Fabrikanten gegen ihre Anwendung die Befürchtung, dass sie doch stets mehr oder weniger unreine und schlammhaltige Schwefelsäure, die zur Berieselung der Türme dient, die Löcher der Platten alsbald verstopfen und hierdurch, ausser der in kurzer Zeit eintretenden Notwendigkeit einer Reinigung des Turmes, namentlich auch recht bald in hohem Grade zughemmend wirken werde. Ob in diesem Falle die Plattentürme in Verbindung mit der Anwendung von Ventilatoren zur Bewegung der Gase bessere Ergebnisse liefern werden, erscheint zweifelhaft, da durch den gesteigerten Zug oder Druck zwar

[1]) Plattentürme von Lunge, Rohrmann und Hiller, D.R.P. 34398 vom 7. Juni 1885; 37593 vom 18. April 1886; 35126 vom 4. August 1885; 40625 vom 5. Juni 1886; 50336 vom 10. April 1889.

der Zeitpunkt hinausgeschoben wird, in dem die Platten den Gasen zu viel Widerstand bieten, aber dennoch ein verhältnismässig rasches Verstopfen der Sieblöcher kaum verhindert werden kann. Allerdings werden dem gegenüber von anderer Seite diese Befürchtungen für ungerechtfertigt erklärt und die mit den Plattentürmen gemachten Erfahrungen als durchaus ermutigend bezeichnet, so dass das letzte Wort in dieser Angelegenheit jedenfalls noch nicht gesprochen zu sein scheint[1]).

Die Plattentürme sollen namentlich in der Weise angewendet werden, dass sie unter starker Verkleinerung des Kammerraumes zwischen die hinterste Kammer und dem Gay-Lussac-Turm als Nachtürme eingeschaltet werden.

Noch einen Schritt weiter ging ein anderer Vorschlag, der von verschiedenen Seiten gemacht worden ist, nämlich die Kammern ganz zu beseitigen und nur eine Reihe von Reaktionstürmen mit zweckentsprechender Füllung hintereinander aufzustellen, deren erste dann gewissermassen als Glover-, deren letzte als Gay-Lussac-Turm dienen würden, während die mittleren die Thätigkeit der eigentlichen Bleikammern zu übernehmen hätten[2]). Indessen sind mit derartig konstruierten Systemen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt worden, wenn sich auch freilich die Möglichkeit, so zu arbeiten, theoretisch wohl nicht leugnen lässt. Jedenfalls dürfte hierbei, wie überhaupt bei der Anwendung von zu viel Türmen im Verhältnis zum Kammerraum der Umstand ins Gewicht fallen, dass die Reaktion der Schwefelsäurebildung auf zu engem Raum zusammengedrängt wird und deshalb unter zu starker Wärmesteigerung erfolgt, während bei der langsameren Reaktion in Bleikammern eine raschere Verteilung und Abführung der gebildeten Wärme möglich ist.

Ueberhaupt ist es wesentlich, den Schwefelsäureprozess nicht bei zu hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen, sondern nach Möglichkeit hierbei für Kühlung zu sorgen, eine Forderung, die namentlich auch durch die zugleich mit dem System der Tangentialkammern vorgeschlagenen Anordnung von in den Kammerraum einzuhängenden und von Wasser durchströmten Kühltaschen erfüllt werden

---

[1]) G. Lunge, Z. angew. Chemie 1893, **6**, 328; 1895, **8**, 409; 1902, **15**, 145. — P. W. Hofmann, ibid. 1895, **8**, 407. — F. Lüty, ibid. 1897, **10**, 483; 1902, **15**, 242. — H. H. Niedenführ, ibid. 1900, **13**, 960; 1902, **15**, 938. — Asbrand, ibid. 1902, **15**, 692. — Fedotijew, ibid. 1902, **15**, 886.

[2]) E. J. Barbier, D.R.P. 69501. — Staub, D.R.P. 88784. — G. Lunge, Z. angew. Chemie 1902, **15**, 154.

soll[1]). Diese Kühltaschen haben jedenfalls auf das Ausbringen an Säure einen günstigen Einfluss ausgeübt; es fragt sich nur, ob diese Mehrerzeugung an Säure auf gegebenen Raum nicht durch die Ausgaben für die Bewegung des Kühlwassers zu teuer bezahlt wird.

In ähnlicher Weise müsste jedenfalls auch bei der Anwendung von Reaktionstürmen allein oder fast allein zu der Herstellung von Schwefelsäure für eine raschere Abführung der sich hierbei entwickelnden Wärmemengen Sorge getragen werden.

Wie starke Säure man übrigens in Reaktionstürmen erzielen könne, darüber sind die Ansichten noch geteilt; während einige behaupten, dass man hier bis auf 1,84 spezifisches Gewicht kommen könne, wird von anderer Seite nur Säure von 1,7 spezifischem Gewicht als damit darstellbar angegeben. Es dürfte wohl jedenfalls die letztere Meinung den Vorzug verdienen. Uebrigens ist dieses Gebiet noch wenig ausgebaut, wie auch nicht anzunehmen ist, dass es einerseits dem gewöhnlichen Kammerbetrieb viel Abbruch thun, oder sich andererseits, sofern es sich um stärkere Säure handelt, gegen das Anhydridverfahren behaupten wird.

Schwefelsäureanhydridverfahren.

Das Schwefelsäureanhydrid gehörte bis vor etwa 20 Jahren noch zu den teuersten Rohstoffen, die in der chemischen Industrie Verwendung fanden, da es bis gegen Ende der siebziger Jahre des 19. Jahrhunderts allein von einer böhmischen Firma hergestellt wurde, und zwar auf recht umständliche Weise in im kleinsten Massstab gehaltenen Apparaten. Hierbei wurde eine etwa geforderte Mehrerzeugung selbst bei grösstem Bedarf nicht durch eine Vergrösserung, sondern nur durch eine Vervielfältigung der benutzten Vorrichtungen erzielt. Es wurden hier Eisen- und Thonerdesulfate bei Weissglut aus cylindrischen Retorten destilliert, so dass sich unter Hinterlassung von Eisenoxyd als Rückstand Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure entwickelten, deren ersteres in mit gewöhnlicher Schwefelsäure beschickten Vorlagen zur Erzeugung von rauchender Schwefelsäure oder Oleum aufgefangen wurde:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$
$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

[1]) Th. Meyer, Z. angew. Chemie 1901, **14**, 1245. — N. P. Pratt, Amerikan. Pat. 715142 vom 2. Dezember 1902.

Das so erhaltene Erzeugnis führte übrigens auch den Namen Nordhäuser Vitriolöl und zeigte hierdurch an, dass es früher auch zu Nordhausen im Harz hergestellt wurde. Jedoch war diese älteste deutsche Schwefelsäureindustrie seiner Zeit durch den Dreissigjährigen Krieg vernichtet und nach dessen Beendigung nicht wieder ins Leben gerufen worden. Erst der neuesten Zeit blieb es vorbehalten, das Schwefelsäureanhydrid auf eine einfachere und namentlich auch billigere Weise zu gewinnen. Das alte Nordhäuser Verfahren konnte dem gegenüber auch nicht dadurch lebensfähig erhalten werden, dass man die Destillation der Sulfate im luftverdünnten Raume vornahm[1]).

Obwohl die Vereinigung von Sauerstoff mit Schwefel zu schwefliger Säure sehr leicht von selbst vor sich geht, wenn einmal die nötige Umsetzungstemperatur erreicht ist, so wird doch hierbei nur ein geringer Teil des Schwefels auch noch weiter zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, eine Thatsache, die um so auffallender ist, als auch diese Reaktion von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist. Man hat daher zur Herstellung von Schwefelsäure bisher zu dem theoretisch wie praktisch äusserst unvorteilhaften Umwege des Kammerverfahrens seine Zuflucht nehmen müssen, bei dem das so wertvolle Schwefelsäureanhydrid als solches gar nicht entsteht, sondern unter gleichzeitiger Angliederung von viel Wasser sich in eine stärker verdünnte Lösung von Schwefelsäure verwandelt.

Unter diesen Umständen hat es niemals an Versuchen gefehlt, die Reaktion

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

in die Praxis zu übertragen. Man erkannte denn auch bald, dass gewisse Stoffe, namentlich auch Platin, im stande seien, wie andere Reaktionen, so auch diese durch ihre Gegenwart zu beschleunigen und schon im Jahre 1831 wurde das erste Patent auf die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren genommen[2]).

Es ist natürlich nur eine grobe Annäherung, wenn man sagt, dass bei dem Kontaktverfahren der Kontaktstoff durch seine blosse Gegenwart die betreffende Umsetzung einleite und durchführe. In der That dürfte eine sogenannte Kontaktwirkung vielmehr aus zwei verschiedenen anderen Ursachen stattfinden können. Zunächst kann sie darauf zurückzuführen sein, dass äusserst poröse Körper im stande sind, bei ihrer sehr grossen Oberfläche grosse Mengen von Gasen auf

[1]) R. Schubert, D.R.P. 52000 vom 28. April 1899.

[2]) Peregrine Philips, Engl. Pat. 6096 vom 21. März 1831.

einen sehr kleinen Raum niederzuschlagen und demnach die einzelnen Moleküle der verschiedenen Gase einander stark zu nähern. Durch dieses Aneinanderrücken der kleinsten Teilchen wird eine Wechselwirkung zwischen diesen eingeleitet und demnach eine chemische Umsetzung in Gang gebracht. Dies dürfte man vielleicht als mechanische Kontaktwirkung bezeichnen. Andererseits kann eine Kontaktwirkung dadurch zu stande kommen, dass ein Körper befähigt ist, sehr leicht aus einer Oxydationsstufe in eine andere überzugehen und umgekehrt, wenn sich also, wie man etwa sagen könnte, seine chemische Wertigkeit nicht in einer festen Gleichgewichtslage befindet, sondern zwischen zwei oder mehr Punkten hin und her schwingt. Als solche Stoffe sind namentlich Kupferoxyde und Eisenoxyde bekannt, die sehr leicht aus einer Stufe der Wertigkeit in eine andere übergehen können. Aber auch das Platin hat die Fähigkeit, seine Oxydationsstufe leicht zu wechseln, und zwar, indem es unter gewissen Umständen leicht in ein Oxyd übergeht, das sich dann wieder sehr rasch zu Metall reduziert. Eine derartige Kontaktwirkung, wobei also die die betreffenden Stoffe durchstreichenden Gase teilweise Sauerstoff, Chlor oder dergl. abgeben, teilweise aufnehmen, dürfte als eine eigentlich chemische Kontaktwirkung anzusehen sein.

Es wird übrigens manchmal der Begriff der Kontaktwirkung in unzulässiger Weise auch auf solche Vorgänge ausgedehnt, bei denen der vermittelnde Körper stärkere Veränderungen erleidet und ohne Schwierigkeit während der Reaktion in seinen verschiedenen Oxydationsstufen oder sonstigen Zwischenverbindungen beobachtet und ohne diese zu ändern auch aus dem Reaktionsraum herausgenommen werden kann. Dies ist der Fall namentlich auch beim Schwefelsäurekammerverfahren, bei dem die in den Kammern befindlichen Stickstoffoxyde zwar auch in letzter Linie nur als Sauerstoffüberträger dienen, ohne jedoch als Kontaktkörper angesprochen werden zu können.

Wir können unter diesen Umständen Kontaktvorgänge folgendermassen kennzeichnen: Als Kontaktwirkungen sind solche Vorgänge anzusehen, bei denen eine chemische Umsetzung durch Vermittlung eines scheinbar durchaus unverändert bleibenden Körpers in der Weise erfolgt, dass dieser entweder die aufeinander wirkenden Stoffe durch Oberflächenwirkung einander bis zur Einleitung der chemischen Umsetzung nähert, oder dass er hierbei fortwährend die Art seiner chemischen Bindung wechselt und so die betreffende Umsetzung vermittelt. Natürlich können auch diese beiden Arten von Kontaktwirkung, also die mechanische und die eigentlich chemische Wirkung,

miteinander verbunden sein, wie es namentlich in vorzüglicher Weise beim fein verteilten Platin der Fall ist.

Theoretische Erörterungen von dem Umfange, wie sie die Litteratur über den Verlauf des Bleikammervorganges hat, haben sich naturgemäss an das Kontaktverfahren noch nicht angeknüpft, wenn auch die hier stattfindenden Vorgänge doch andererseits schon eingehend vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus besprochen worden sind, nachdem einmal die Schwierigkeiten der Praxis erwiesen hatten, dass sie sehr komplizierter Natur sein müssten[1]).

So einfach die Theorie der durch Kontaktwirkung herbeizuführenden Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff nämlich anfangs zu sein schien, so schwierig gestaltete sich die praktische Ausführung des Verfahrens. Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, es aus der Theorie in den Fabrikbetrieb zu übertragen, aber ohne dass sich lange Jahre hindurch der gehoffte Erfolg eingestellt hätte[2]). Man bediente sich hierbei aller möglichen Formen, in denen man das Platin für den Kontaktprozess nutzbar machen wollte. Man wandte Platindraht, Platinfolie, Platinschwamm, mit Platin getränkten Asbest oder Bimsstein an. Man versuchte es auch mit anderen Kontaktmitteln, namentlich mit Manganoxyden, Eisenoxyden, Chromoxyden oder Kupferoxyden; ja man griff auch zu solchen Stoffen, die keine Mehrzahl von Oxydationsstufen bilden, wie Quarz, aber ohne jemals das gewünschte Ziel erreichen zu können. Unter diesen Umständen war es denn nicht wunderbar, dass man allmählich an der Möglichkeit zu zweifeln begann, das Kontaktverfahren überhaupt in grösserem Massstabe ausführen zu können, und dass man auf den Gedanken kam, das ursprüngliche Ziel der Herstellung von Schwefelsäure auf dem Kontaktwege aufzugeben und statt dessen zu versuchen, ob man die Herstellung der Schwefelsäure an sich nicht ruhig ein für allemal dem Kammerverfahren überlassen und dem Kontaktverfahren nur die Aufgabe überweisen solle, die bereits fertig gebildete Säure in ihr Anhydrid zu verwandeln.

Die Ausführung dieses Gedankens[3]) erfolgte in der Art, dass man starke Schwefelsäure durch Eintropfenlassen in glühende Gefässe

---

[1]) R. Knietsch, Chem. Ind. 1902, **25**, 38. — G. Keppeler, Z. angew. Chemie 1902, **15**, 809. — M. Bodenstein, Chem. Ztg. 1902, **26**, 1075. — J. Brode. Z. angew. Chemie 1902, **15**, 1081.

[2]) Hasenclever, Chem. Ind. 1899, **22**, 28. — Knietsch, ibid. 1902, **25**, 6.

[3]) Clemens Winkler, Dingl. Pol. Journ. 1875, **218**, 128; D.R.P. 4566 vom 21. September 1878; Z. angew. Chemie 1900, **13**, 738.

zerlegte, so dass sie in ein Gemisch aus schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf zerfiel:

$$2\,H_2SO_4 = 2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

Aus diesem Gemisch wurde dann der Wasserdampf durch Oberflächenkondensation niedergeschlagen, so dass ein Gemenge von zwei Raumteilen schwefliger Säure und einem Raumteile Sauerstoff übrig blieb. Man hatte sich die Ansicht gebildet, dass gerade ein solches Gemisch vorzüglich geeignet sei, sich in Schwefelsäureanhydrid umzusetzen, und dass eine Beimengung von anderen Gasen oder von einem Ueberschuss eines der beiden Gase dem Verfahren schädlich sei.

Das erhaltene Gasgemisch wurde dann unter starker äusserer Erhitzung über platinierten Asbest oder Bimsstein geleitet, und so Schwefelsäureanhydrid hergestellt. Zwar lieferte das Verfahren durchaus nicht die theoretische Ausbeute, indem ein grosser Teil des Gemisches die Kontaktvorrichtung unzersetzt durchstrich, aber es gestattete doch immerhin eine wesentlich vorteilhaftere Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure, als sie bisher durch die Destillation von Eisensulfaten möglich gewesen war. Während diese Destillation bis dahin nur in einer einzigen Fabrik in Böhmen vorgenommen wurde, die, durch besondere natürliche Umstände begünstigt, allein im stande war, das kostspielige Verfahren so auszuführen, dass sie das Anhydrid zu einem einigermassen annehmbaren Preise liefern konnte, so wurde dieses nunmehr zum erstenmal in grösserem Masse und an verschiedenen Orten fabrikmässig dargestellt.

Die Fabrikation gestaltete sich nunmehr so, dass im gewöhnlichen Kammerbetrieb die Schwefelsäure hergestellt wurde, dass man diese alsdann bis zu einem gewissen Grade eindampfte, durch Eintropfenlassen in glühende Gefässe zersetzte und das aus ihr abgespaltete Wasser kondensierte. Die Gase gelangten nunmehr durch die Kontaktapparate, von denen aus der nicht in Anhydrid verwandelte Anteil der Mischung wieder in die Bleikammern zurückgelangte, also fortwährend einen nutzlosen Kreislauf beschrieb.

Die Notwendigkeit, zur Ausführung dieses Kontaktverfahrens vorher auf gewöhnliche Weise Schwefelsäure darzustellen, bildete einen grundsätzlichen Fehler, der ihm in seiner neuen Gestaltung anhaftete. Um diesem abzuhelfen, gleichzeitig aber doch die für notwendig gehaltenen Bedingungen der genau abgemessenen stöchiometrischen Mischung von schwefliger Säure und Sauerstoff zu erfüllen, wurde

nunmehr der Vorschlag gemacht, ein solches Gemisch auf einem anderen Wege herzustellen. Man verwandelte die Röstgase der Schwefelöfen jetzt nicht mehr erst in Schwefelsäure, sondern schlug die schweflige Säure als solche mit Wasser aus ihnen nieder, so dass man eine reine Lösung von schwefliger Säure erhält. Aus dieser Lösung wurde dann das Gas durch Erhitzen wieder ausgetrieben und alsdann mit genau der Menge Luft gemischt, die den theoretisch erforderlichen Betrag an Sauerstoff enthielt. Da man nun aber die Gase nicht verdünnen wollte, so brachte man die Mischung auf einen kleineren Raum, indem man sie zusammendrückte und dann unter Druck den Kontaktapparat durchstreichen liess[1]). Auch dies Verfahren ist einige Zeit lang im Betriebe gewesen und hat sich verhältnismässig bewährt.

Auch wurde von anderer Seite vorgeschlagen, die Röstöfen zur Erzeugung schwefliger Säure statt mit Luft mit Sauerstoff zu betreiben[2]), ein Vorschlag, der jedoch nicht in die Praxis eingeführt worden zu sein scheint. Etwas ähnliches war übrigens seiner Zeit auch schon für das Kammerverfahren empfohlen worden[3]).

Inzwischen ruhten aber auch die Bemühungen nicht, unmittelbar aus den Röstgasen der Schwefelkiesöfen ohne weiteres mittels geeigneter Kontaktstoffe Schwefelsäureanhydrid darzustellen, und führten denn auch zur Ermittelung der Bedingungen, unter denen die Durchführung dieser Reaktion erfolgen konnte.

Zunächst stellte es sich heraus, was ja auch früher nicht bezweifelt worden war, dass eine genügende Reinheit der verwendeten Gase von grosser Wichtigkeit sei, dass aber diese Reinheit in einem ganz anderen Sinne zu verstehen sei, als man bisher angenommen hatte. Es erwies sich insbesondere, dass eine Verdünnung der Röstgase mit fast beliebig viel Luft durchaus nicht schädlich war, ja es wurde sogar ein gewisser Luftüberschuss als vorteilhaft für den Gang der Umsetzung nachgewiesen[4]). Im Zusammenhang damit ergab sich denn auch, dass ein Arbeiten unter Druck, das man zum Ausgleich der durch Luft erfolgten Verdünnung der Gase eine Zeitlang für nötig gehalten hatte, etwas durchaus Ueberflüssiges sei[5]).

---

[1]) Haenisch und Schroeder, D.R.P. 42215 vom 1. Februar 1887; vergl. auch H. A. Frasch, Amerikan. Pat. 715778 vom 16. Dezember 1902 und E. Wenmaekers, Engl. Pat. 19902 vom 5. Oktober 1901.

[2]) Wessel, Lunge und E. Clark, Engl. Pat. 1828 von 1878 und 3166 von 1888.

[3]) F. Bode, Dingl. Pol. Journ. 1874, **214**, 453.

[4]) R. Knietsch, Chem. Ind. 1902, **25**, 9.

[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 133713 vom 23. Juli 1898.

Andererseits waren aber an die Reinheit der Gase an sich bedeutend höhere Anforderungen zu stellen, als man früher geglaubt hatte. Es genügte nicht, diese von dem Flugstaub nur durch Absitzenlassen zu befreien, oder sie nur in Filtriervorrichtungen einfacher Konstruktion zu reinigen; es ergab sich vielmehr die Notwendigkeit, von gewissen Stoffen selbst die allergeringsten Spuren aus den Röstgasen zu entfernen, da diese Stoffe in äusserst kurzer Zeit die Kontaktmasse unwirksam machten. Und zwar geschah diese Aufhebung der Kontaktwirkung zu einem viel früheren Zeitpunkte, als sich die Poren der Masse etwa verstopften, oder als die Masse etwa eine weitergehende chemische Zersetzung erlitten hatte, so dass man die hier in Betracht kommenden schädlichen Stoffe wegen des anscheinenden Missverhältnisses zwischen ihrer Menge und ihrer Wirkung als Kontaktgifte bezeichnet hat. Hierzu gehören namentlich Arsen und Quecksilber, während Antimon, Wismut, Blei, Eisen oder Zink weniger schädlich sind. Insbesondere aber zeigte sich die schädliche Wirkung des Arsens als so gross, dass hiervon schon 1 bis 2% des in der Kontaktmasse enthaltenen Platins genügte, um diese gänzlich unwirksam zu machen. Um nun das Arsen aus den Röstgasen vollständig zu entfernen, erwies es sich namentlich auch nötig, den in ihnen enthaltenen weisslichen Nebel von Schwefelsäure vollständig niederzuschlagen, da gerade dieser arsenhaltig war und diesen Stoff dem Kontaktapparate zuführte. Ausser Schwefelsäure enthält nun aber dieser Nebel auch noch geringe Mengen an unverbranntem Schwefel, und es zeigte sich, dass auch dieser Stoff dem Kontaktverfahren feindlich war, da er auch seinerseits Arsen enthielt.

Um diesen Nebel zu entfernen, musste eine vollständige Durchmischung der Röstgase vorgenommen werden, durch die zunächst eine Verbrennung auch der letzten Spuren an Schwefel erzielt wurde. Ferner ergab es sich, dass dieses Mischen am besten durch Einblasen von Wasserdampf erfolgte, und dass hierdurch die bereits in den Röstgasen fertig gebildete Schwefelsäure verdünnt und dadurch kondensiert wurde. Auch diese wurde demnach so den Röstgasen entzogen[1]).

Es hatte sich zwar auch als möglich herausgestellt, die Schwefelsäuredämpfe durch recht langsames Abkühlen niederzuschlagen, was in langen, eisernen, durch Luft gekühlten Leitungen vor sich gehen sollte. Jedoch hatte es sich bei in dieser Richtung angestellten Versuchen gezeigt, dass die sich hierbei niederschlagende starke Schwefel-

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 113933 vom 22. Juli 1898.

säure durch ihren Arsengehalt in Verbindung mit dem Eisen der Leitungen zur Entstehung von in die Kontaktapparate gelangendem Arsenwasserstoff Veranlassung gegeben hatte. Durch Verdünnung dieser Säure wurde dieser Arsenwasserstoffentwicklung vorgebeugt und damit ein vollkommene Reinheit der Säure erzielt. Auch wurde hierdurch die Bildung von harten Krusten von Flugstaub in den Kanälen und Kühlanlagen verhindert, die sonst leicht zur Bildung von Verstopfungen Veranlassung gegeben hatten.

Enthalten die schwefligsauren Gase eine Beimengung von Salzsäure, so wird diese durch Bisulfit festgehalten, das in fester oder in gelöster Form angewendet werden kann[1]).

War es so nach langen Versuchen gelungen, zu ermitteln, wie die schädlichen Verunreinigungen aus den Röstgasen vollständig zu entfernen wären, so war andererseits noch festzustellen, warum selbst noch frische und an sich wirksame Kontaktmasse doch bisher noch nicht im stande gewesen war, eine vollständige Umsetzung zu veranlassen. Es ergab sich, dass diese Thatsache darin ihren Grund hatte, dass man bisher nicht darauf gekommen war, zu versuchen, ob nicht etwa die Umsetzung von schwefliger Säure und Sauerstoff vermittelst einer Kontaktmasse nur innerhalb bestimmter Temperaturen möglich sei. Man hatte allerdings schon lange gefunden, dass hierzu ein Mindestmass von Wärme erforderlich sei und demgemäss die Kontaktapparate stark erhitzt, hatte aber übersehen, dass bei zu stark gesteigerter Wärme ein Wiederzerfall des gebildeten Anhydrids eintritt, und dass namentlich auch die Umsetzung selbst, nachdem sie einmal eingeleitet war, einen solchen Betrag an Wärme lieferte, dass die für das Gelingen des Prozesses erforderliche Temperatur bald überschritten wurde.

Es stellte sich nun heraus, dass unterhalb 200° C. im technischen Sinne weder eine Bildung noch ein Zerfall von Schwefelsäure in Anhydrid stattfindet. Zwischen 200° und 450° C. ist das Hauptgebiet für die Bildung des Schwefelsäureanhydrids, während darüber hinaus wieder sich die Zersetzung des Anhydrids stark bemerkbar macht und etwa bei 900° C. vollendet ist. Es war anzunehmen, dass diese genannten Zahlen von der Natur des Kontaktstoffes an sich unabhängig seien, dass demnach diejenigen Kontaktstoffe allein im stande sein würden, in einer einzigen Operation eine fast vollständige Ausbeute zu liefern, deren Kontaktwirkung gerade innerhalb derjenigen

[1]) H. Rabe, Engl. Pat. 3327 vom 15. Februar 1901.

Temperaturgrenze am grössten ist, die zugleich auch für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff an sich eingehalten werden muss[1]).

Es war also dasjenige Kontaktmittel das beste, das seine Wirksamkeit bei einer Temperatur von etwa 450° C. am kräftigsten zur Geltung bringt, und dies ist das Platin. Es liegen demnach auch den meisten der in die Praxis eingeführten Verfahren mit Platin getränkte Kontaktmassen zu Grunde. Die Art und Weise der Herstellung dieser Kontaktmassen ist sehr verschieden. Alle Verfahren haben das Gemeinsame, dass auf einen möglichst porösen Körper durch chemische Mittel Platin in möglichst feiner Verteilung niedergeschlagen wird. Als solcher Körper kommt namentlich Asbest in Betracht, während Bimsstein sich nicht bewährt zu haben scheint. Die sonst in Gestalt von Holzkohle oder Koks als poröser Körper viel verwendete Kohle ist durch die Arbeitstemperatur ausgeschlossen, verträgt sich übrigens auch so wie so nicht mit Platin, da sie ja mit diesem eine Verbindung eingeht. Ausser Asbest oder dergleichen sind namentlich auch noch lösliche Salze als Träger für das Platin vorgeschlagen worden, die den Vorzug besitzen, dass man nach selbst bei sorgfältig durchgeführtem Betriebe doch über kurz oder lang erfolgendem Unbrauchbarwerden der Kontaktmasse diese auf einfache Weise in ihre Bestandteile zerlegen kann, indem man die Salze auflöst und so das Platin im Rückstande erhält[2]).

Dies führt uns von selber zur Besprechung der für die Wiederbelebung der Kontaktmasse vorgeschlagenen Verfahren. Hier wusste man sich ursprünglich nicht anders zu helfen, als auf die Weise, dass man die Kontaktmasse mit Königswasser behandelte und so das in ihr befindliche Platin auszog, das dann nach gehöriger Reinigung auf neue Unterlagen wieder niedergeschlagen wurde.

Dies Verfahren ist jedoch umständlich und bringt auch ziemliche Verluste an Platin mit sich. Es ist deshalb, abgesehen von dem erwähnten Auflösen als Kontaktträger dienender Salze, durch die Wiederbelebung der Kontaktmasse an Ort und Stelle ersetzt worden. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die in der Kontaktmasse niedergeschlagenen, ihre Wirksamkeit beeinträchtigenden Verbindungen durch Hineinleiten geeigneter Mittel verflüchtigt und damit aus ihr entfernt

---

[1]) R. Knietsch, Chem. Ind. 1902, **25**, 40.

[2]) A.G. vorm Grillo, D.R.P. 102244 vom 17. Mai 1898; D.R.P. 128554 vom 2. April 1901.

werden können. Als solches Mittel ist namentlich auch Wasserdampf[1]) vorgeschlagen worden, den man so lange durch die Kontaktmasse hindurchströmen lässt, bis er aus dieser nichts mehr mit sich fortreisst, worauf er dann wieder durch schweflige Säure verdrängt wird.

Nach anderweitigen Vorschlägen behandelt man die Kontaktmasse zu ihrer Reinigung mit Chlor[2]), wodurch die in ihr enthaltenen Beimengungen vor dem Platin angegriffen und als Chloride verflüchtigt werden.

Ausser Platin kommt als Kontaktstoff wesentlich noch Eisenoxyd in Betracht[3]), das in Form von Kiesabbränden angewendet wird. Die Wirksamkeit des Eisenoxydes an sich ist freilich viel geringer, als die des Platins; dafür hat es aber andererseits den Vorzug, wesentlich billiger zu sein, so dass man es nach seiner Erschöpfung nicht einer kostspieligen Reinigung zu unterziehen braucht, sondern es einfach durch frische Masse ersetzen kann. Hierbei wird die Abröstung des Schwefelkieses mit vorher getrockneter Luft vorgenommen[4]), um jeden Zutritt von Feuchtigkeit zu der Kontaktmasse auszuschliessen, die dem Prozesse schädlich ist. Es wird aus dem gleichen Grunde als Kontaktmasse auch nur solcher Kiesabbrand verwendet, der unmittelbar aus den Röstöfen gekommen ist, also nicht an der Luft gelegen und dort etwa Feuchtigkeit angezogen hat.

Nach einem anderen Verfahren werden die Kiesabbrände vor der Verwendung als Kontaktmasse mit einer Lösung von Eisenvitriol getränkt und dann getrocknet[5]). Sie werden alsdann in das obere Ende eines mit längslaufenden Innenriefen versehenen, schräg gestellten Cylinders eingeworfen. Dieser Cylinder dreht sich um seine Achse, so dass die Abbrände beim Hindurchgehen allseitig mit den ihn durchströmenden Röstgasen in Berührung kommen. Am unteren, heissesten Ende des Cylinders soll das Eisenoxyd wesentlich als Kontaktstoff wirken, während in dem mittleren Teil des Cylinders das durch diese Kontaktwirkung entstandene Schwefelsäureanhydrid in Freiheit gesetzt wird, zugleich mit solchem Anhydrid, das sich aus dem als Tränkungs-

---

[1]) Farbwerke Höchst, D.R.P. 135887 vom 7. Februar 1902.

[2]) A.G. vorm. Grillo, D.R.P. 115333 vom 12. Dezember 1898.

[3]) Verein chemischer Fabriken, Mannheim, D.R.P. 107995 vom 31. Juli 1898. — H. S. Blackmore, Amerikan. Pat. 686021 und 686022 vom 5. November 1901: 11995 (Reissued) vom 27. Mai 1902.

[4]) Verein chemischer Fabriken, Mannheim, D.R.P. 108445 vom 9. Dezember 1898 und 108446 vom 17. Dezember 1898.

[5]) Farbwerke Höchst, D.R.P. 139554 vom 25. Januar 1902.

mittel dienenden Eisenvitriol entwickelt. Im obersten Teile des Cylinders findet weder eine Entwicklung, noch andererseits auch eine Bindung von Schwefelsäureanhydrid statt. Dagegen soll hier die in den Röstgasen noch enthaltene schweflige Säure von den Kiesabbränden aufgenommen werden. Es ist noch nichts darüber bekannt geworden, ob dieser letztere immerhin sehr umständliche und theoretisch ziemlich verwickelte Prozess in die Praxis Eingang gefunden hat.

Auch eine gleichzeitige Anwendung von Platin und Eisenoxyd als Kontaktmasse ist vorgeschlagen worden, und zwar in zweierlei Weise. Zunächst handelt es sich um die Herstellung von Kontaktkörpern der Art, dass man Eisenoxyd, wie andererseits auch Chromoxyd, Kupferoxyd oder dergleichen mit Platin überzieht, und so die Kontaktwirkungen der miteinander verbundenen Stoffe gleichzeitig nutzbar macht[1]).

Nach einem anderen Verfahren werden die mit vorgetrockneter Luft erzeugten Röstgase zunächst über erhitzte Kiesabbrände geleitet[2]), wodurch nicht nur der Hauptteil der schwefligen Säure zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, sondern auch die Gase sowohl durch Filtration, wie auch durch chemische Bindung ihrer Verunreinigungen gereinigt werden sollen. Alsdann wird das bereits in ihnen erzeugte Anhydrid absorbiert, und die Gase treten nach einer nochmals vorgenommenen vollständigen Reinigung, die durch trockene Filtration bewirkt werden soll, in einen Platin als Kontaktmasse enthaltenden Apparat.

Aus dem letztgenannten Beispiel wird der wesentliche Unterschied in der Wirkung und in den Eigenschaften der aus Eisenoxyd bestehenden und der mit Platin getränkten Kontaktmassen ersichtlich. Erstere können keine vollständige Umwandlung der schwefligen Säure in Anhydrid bewirken, und zwar, wie schon angedeutet, aus dem Grunde, dass die beste Temperatur für ihre Wirksamkeit nicht mit der besten Temperatur für den Bestand des Schwefelsäureanhydrids als solchem zusammenfällt. Dagegen ist die Eisenoxydmasse wesentlich weniger empfindlich gegen Verunreinigung[3]). Es hat sich im Gegenteil sogar herausgestellt, dass ein Gehalt der Röstgase an Arsen, der doch die Wirksamkeit der Platinkontaktmasse in der kürzesten Zeit vernichtet, für die Wirksamkeit von Eisenoxyd nicht schädlich ist,

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, Engl. Pat. 10729 vom 23. Mai 1901. — R. Langhans, D.R.P. 134738 vom 19. November 1899.

[2]) Verein chemischer Fabriken, Mannheim, D.R.P. 136134 vom 13. Dezember 1899.

[3]) G. Lunge und G. P. Politt, Z. angew. Chemie 1902, **15**, 1105.

sondern diese sogar bis zu einem gewissen Grade noch vermehrt. Unter diesen Umständen darf man vielleicht die Nacheinanderschaltung von Kiesabbränden und von Platinkontakt als die theoretisch beste Lösung der Kontaktfrage bezeichnen.

Ausser Platin und Eisenoxyd sind auch noch zahlreiche andere Stoffe zur Ausübung der Kontaktwirkung gegenüber dem Gemische von schwefliger Säure und Sauerstoff vorgeschlagen worden, und zwar die übrigen Platinmetalle, die Oxyde und Sulfate von Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan, Uran oder Kupfer, die Oxyde von Aluminium, Beryllium, Cer, Didym, Lanthan, Thor, Titan, Kiesel und ziemlich aller seltenen Metalle. Ferner Mischungen der vorgenannten Metalle und Oxyde untereinander in verschiedenen Verhältnissen[1]). Die genannten Oxyde seien jedoch nur bei höherer Temperatur befähigt, die gewünschte Wirkung hervorzubringen, könnten deshalb auch nur in den heissesten Teilen der Kontaktapparate als Ersatz für Platin in Frage kommen. Dagegen hätten sich die übrigen Platinmetalle auch bei verhältnismässig niedrigerer Temperatur als wirksam erwiesen. Demgegenüber wird freilich von anderer Seite behauptet, dass nur allein dem Platin unter den zur Schwefelsäureanhydridbildung nötigen Bedingungen eine wirksame Befähigung als Kontaktstoff zukomme. Uebrigens werden auch Metalle der Tantalgruppe als Kontaktstoffe empfohlen[2]).

Von anderer Seite werden neben Kupferoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd oder Gemischen dieser Oxyde auch noch die Sulfate der entsprechenden Metalle als Kontaktmasse vorgeschlagen[3]) und hinzugefügt, dass diese Oxyde oder Sulfate nicht nur zu dem angedeuteten Zweck, wie auch als Filtermasse für die heissen Röstgase dienen könnten.

Besonders wenig einleuchtend ist ein fernerer Vorschlag, wonach als Kontaktsubstanz die Oxyde von Kupfer, Eisen oder Chrom verwendet werden sollen, und zwar in der Art, dass man diese zunächst in hydratischem Zustande mit Ton zu Kontaktkörpern formt. Diese sollen alsdann auf die Weise erhitzt werden, dass Koks oder Kohlenoxyd im Kontaktraum selbst verbrannt werden, so dass sich die Verbrennungsgase mit den Reaktionsgasen mischen[4]). Es wird angenommen, dass die entstehende Kohlensäure der Schwefelsäureanhydridbildung nichts schade. Selbst wenn dies thatsächlich zutreffen sollte,

[1]) Farbwerke Höchst, Engl. Pat. 1385 vom 21. Januar 1901.
[2]) Bouhard und Loyer, Franz. Pat. 321573 vom 22. April 1902.
[3]) Verein chemischer Fabriken, Mannheim, Engl. Pat. 4610 vom 4. Mai 1901.
[4]) H. Briegleb, D.R.P. 121906 vom 25. Januar 1900.

so würde doch die Verbrennung von irgendwelchem Brennmaterial in dem Wege der Gase selbst diese mit so viel anderweitigen Verunreinigungen beladen, dass das Verfahren nach kurzer Zeit versagen würde.

Dagegen wird der Verwendung von Vanadiumverbindungen mehr Vertrauen entgegengebracht. Diese sollen, ähnlich wie Platin, auf Asbest niedergeschlagen werden[1]). Ueber mit diesem Verfahren erzielte Ergebnisse liegen indessen bis jetzt noch keine Nachrichten vor. Ebenso verhält es sich mit der Verwendung von Phosphorsäure als Kontaktstoff[2]), die gleichfalls auf Asbestunterlage benutzt werden soll. Hier dürfte vielleicht eine chemische Umsetzung zwischen Asbest und Phosphorsäure unter Bildung von Phosphorsäuresilikaten zu befürchten sein.

Man sieht, dass eine ganz bedeutende Zahl von Metallen und von Metallverbindungen bereits zur Durchführung des Schwefelsäureanhydridverfahrens vorgeschlagen worden ist. Ueberhaupt dürfte die Zahl der theoretisch in Betracht kommenden Kontaktstoffe wohl recht gross sein und sich so ziemlich auf alle Elemente erstrecken, die mehrere Oxydationsstufen eingehen können, ohne dass die in Betracht kommenden Verbindungen bei den zu berücksichtigenden Temperaturen schon flüssig oder gasförmig wären. Praktisch ist dagegen ihre Zahl allerdings recht beschränkt, wie ja auch alle in grösserem Umfange ausgeführten Vorschläge sich auf zwei Stoffe, Platin und Eisenoxyd, beschränken.

Was nun die Art und Weise anbetrifft, wie im Schwefelsäureanhydridverfahren gearbeitet werden muss, so ist zunächst, und namentlich beim Platinverfahren, eine sorgfältige Reinigung der Röstgase unumgänglich nötig, zu welchem Zwecke sie gründlich durchmischt, durch einen Sprühregen von Wasser von bereits fertig gebildetem Anhydrid befreit, alsdann sorgfältig getrocknet und schliesslich noch trocken filtriert werden. Alsdann werden sie wieder angewärmt, um beim Eintritt in die Kontaktapparate die nötige Temperatur zu besitzen, bei der sich die Umwandlung in Anhydrid vollzieht. Diese Anwärmung geschieht entweder mittels besonders geheizter Vorrichtungen, oder auch nach dem Gegenstromverfahren durch Ausnutzung der Wärme, die den aus dem Apparate austretenden Säuredämpfen

---

[1]) E. de Haen, D.R.P. 128616 vom 23. März 1900.

[2]) Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline (Farbwerke Höchst), Franz. Pat. 318770 vom 17. Februar 1902.

eigen ist[1]). Zur rascheren Uebertragung der in den austretenden Schwefelsäureanhydriddämpfen enthaltenen Wärme auf die zuströmenden Gase kann man auch ersteren Wasserdampf zumischen, somit also auch die Vereinigungswärme des Anhydrides mit Wasser noch zur Vorwärmung der zu oxydierenden Gase nutzbar machen[2]).

Sind die Gase so genügend vorbereitet, so treten sie in die Kontaktapparate ein, die im Gegensatz zu den früher üblichen Apparaten nicht beheizt, sondern höchstens gelegentlich angewärmt zu werden brauchen[3]). Sie sind indessen mit mehr oder weniger sorgfältig konstruierten Reguliervorrichtungen versehen, um die Temperatur in ihnen stets auf gleichmässiger Höhe zu halten. Zu diesem Zwecke werden sie insbesondere einerseits durch eine Isolierung gut vor Abkühlung geschützt, andererseits durch sorgfältige Leitung des Gasstromes jederzeit vor Ueberhitzung bewahrt. In dem Kontaktapparate[4]) pflegt eine Reihe von Sieben übereinander angeordnet zu sein, deren jedes mit einer lockeren Schicht des mit Platin getränkten Kontaktmaterials belegt ist, als welches in erster Linie Asbest in Frage kommt. Durch dieses Uebereinanderordnen zahlreicher, voneinander unabhängiger Schichten von Kontaktmasse wird ein Zusammendrücken der Masse vermieden, einer baldigen Verstopfung der Apparate vorgebeugt und schliesslich auch die Heftigkeit der Reaktion durch ihre Zerlegung in lauter einzelne Teile vermindert. Auch kann man zur genauen Regelung der Temperatur noch unmittelbar kalte schwefligsaure Gase in erforderlicher Menge in den Kontaktraum einleiten[5]), oder andererseits nur einen Teil der abziehenden zur Vorwärmung der neu eintretenden Gase benutzen[6]).

Nachdem nunmehr die Gase einen Kontaktapparat durchstrichen haben, so pflegen sie in der Regel doch nicht ganz vollständig ausgenutzt zu sein, so dass es sich lohnt, sie noch einen zweiten und erforderlichenfalls vielleicht auch noch einen dritten, ebenso konstruierten Apparat durchstreichen zu lassen, bis sie schliesslich nur

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 113932 vom 3. Juni 1898; 119059 vom 23. Juli 1898. — Farbwerke Höchst, D.R.P. 105876 vom 6. Januar 1898.

[2]) Farbwerke Höchst, D.R.P. 109483; Zusatz zum D.R.P. 105876 vom 6. Januar 1898.

[3]) A.G. vorm. Grillo, D.R.P. 138695 vom 15. September 1900.

[4]) R. Knietsch, Amerikan. Pat. 692018 vom 28. Januar 1902.

[5]) Farbwerke Höchst, D.R.P. 119505 vom 3. Januar 1899.

[6]) Tenteleeffsche chemische Fabrik, Französisches Patent 321275 vom 20. Mai 1902.

noch Spuren von schwefliger Säure enthalten[1]). Ist der erste Apparat genügend stark ausgenutzt, so wird es sich empfehlen, den Gasstrom die Apparate nunmehr in einer anderen Reihenfolge durchströmen zu lassen, so dass entweder seine Richtung vollständig umgekehrt wird und der einigermassen erschöpfte erste Apparat nunmehr als letzter dient, oder man wird den ersten Apparat überhaupt ausschalten, den Gasstrom die übrigen Apparate durchstreichen lassen und als letzten einen inzwischen mit frisch gereinigter Masse beschickten Apparat neu einstellen. Unter Umständen dürfte es auch empfehlenswert sein, wie es in anderen ähnlichen Fällen geschieht, die Richtung des Gasstromes auch in den nämlichen Apparat von Zeit zu Zeit umzukehren, so dass er ihn bald von unten nach oben, bald aber von oben nach unten durchströmt.

Manchmal wird indessen auch so gearbeitet, dass man zunächst in einem Apparate bei höherer Temperatur eine lebhafte Anhydridbildung einleitet, dann in einem anderen bei niedrigerer Temperatur die Anhydridbildung zu Ende führt, indem man zugleich durch diese Temperaturerniedrigung einem Wiederzerfall schon gebildeten Anhydrids vorbeugt. In Verbindung mit dieser Arbeitsweise wird auch die Benutzung verschiedener Kontaktmassen von verschiedenem Platingehalt oder überhaupt von verschiedener Zusammensetzung empfohlen[2]).

Das aus der beschriebenen Apparatur ausströmende Schwefelsäureanhydrid kann nun unmöglich allein als solches Verwendung finden, sondern muss durch Verdünnen in rauchende Schwefelsäure, konzentrierte Schwefelsäure und unter Umständen noch in verdünnte Schwefelsäure verwandelt werden. Dieses Verdünnen ist nun wieder keineswegs einfach, da einmal bekanntlich Schwefelsäureanhydrid kein so leicht ganz vollständig zu absorbierender Körper ist, und da ferner auch darauf gesehen werden muss, dass die Säure bei dieser Gelegenheit womöglich kein oder doch wenigstens nur ganz geringe Spuren von Eisen aufnimmt.

Um rauchende Schwefelsäure darzustellen[3]), wird empfohlen, die Anhydriddämpfe von dem Kontaktapparat aus in ein schmiedeeisernes Gefäss einströmen zu lassen, in dem sich die Säure mit einem Gehalte

---

[1]) Farbwerke Höchst, Engl. Pat. 2368 vom 4. Februar 1901. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Engl. Pat. 12781 vom 22. Juni 1901. — J. B. F. Herreshoff, Amerikan. Pat. 719332 und 719333 vom 27. Januar 1903.

[2]) Farbwerke Höchst, Engl. Pat. 1385 vom 21. Januar 1901. — E. Raynand und L. Pierron, Engl. Pat. 16253 und 16254 vom 12. September 1900.

[3]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 133247 vom 23. Dezember 1900.

von etwa 27—40% an freiem Anhydrid befindet. Da Säure von dieser Stärke auf Eisen ohne Einwirkung sei, so würden hierbei höchstens Spuren von Eisen in die Schwefelsäure übergehen können. Durch gleichzeitiges Einleiten von Dampf, Wasser oder verdünnter Schwefelsäure soll die in dem Absorptionsgefäss befindliche Säure fortwährend auf der genannten Stärke erhalten bleiben. Die weitere Verdünnung soll dann in nicht aus Eisen konstruierten Gefässen vorgenommen werden können, so dass die erzielte Säure selbst zur Verwendung für Akkumulatorenzwecke genügend rein sei.

Nach einem anderen Verfahren wird gewöhnliche Schwefelsäure unmittelbar aus Anhydrid dargestellt[1]), indem man letzteres in einem gusseisernen Apparat von Schwefelsäure von 97—99% Gehalt aufnehmen lässt. Es habe sich gezeigt, dass gerade nur Schwefelsäure von dieser Stärke, am besten von 98% Gehalt, das Anhydrid gut zu absorbieren im stande sei. Verwende man stärkere Säure, so gingen Anhydriddämpfe unabsorbiert durch den Apparat hindurch; verwende man dagegen schwächere Säuren, so bildeten sich Säuredämpfe, so dass also stets Vorsorge zu treffen sei, dass die Säure auf der gleichen Stärke gehalten werde. Bei Innehaltung dieser Vorsicht sei eine wesentliche Verminderung der sonst nötigen Apparatur zur Absorption von Anhydrid zu erzielen.

Die Zahl der gegenwärtig schon im Betrieb befindlichen Anlagen zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid ist bereits nicht mehr ganz unbedeutend. In der Regel wird das Anhydrid zur Herstellung von rauchender Schwefelsäure oder von höchst konzentrierter Säure gebraucht, unter Umständen aber auch zu gewöhnlicher Schwefelsäure verdünnt. Letzteres ist allerdings nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen lohnend. Es ist jedenfalls anzunehmen, dass die Zahl der Schwefelsäureanhydrid darstellenden Fabriken allmählich stark steigen wird, namentlich auch von dem Zeitpunkt ab, wann einmal die in den letzten Jahren genommenen grundlegenden Patente erloschen sein werden und es einem jeden frei stehen wird, sich das für ihn am meisten Passende oder inzwischen durch die Erfahrung am besten bewährte Verfahren auszusuchen. Erst von diesem Zeitpunkte ab wird sich auch zeigen, ob sich das Kammerverfahren auf die Dauer gegen das Anhydridverfahren wird behaupten können oder nicht.

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 133 933 vom 27. Februar 1901.

Die Santoningruppe.

Von

Privatdozent Dr. **E. Wedekind**, Tübingen.

Das wirksame Prinzip des Wurmsamens, das Santonin und seine Derivate, haben bisher nicht in dem Masse das Interesse der chemischen Forschung in Anspruch genommen, wie andere natürlich vorkommende Stoffe, wie die Verbindungen der Zucker- und Terpenreihe, die Pflanzenalkaloide u. s. w. Das Gebiet ist allerdings in Bezug auf das, was die Natur bietet, ziemlich beschränkt, denn letztere liefert, wenn man von dem Artemisin absieht, nur die Muttersubstanz der Gruppe, das Santonin. Dafür besitzt aber dieser Körper eine wohl ziemlich einzig dastehende Umwandlungsfähigkeit, die zu einer ansehnlichen Zahl von Isomeren und Derivaten geführt und das Studium der letzteren zu einem dankbaren Problem gestaltet hat. Wenngleich die Konstitutionserforschung der Santoninstoffe noch nicht als abgeschlossen gelten kann, so rechtfertigt sich eine zusammenhängende Darstellung [1]) des bisher Erreichten um so mehr, als neuerdings nicht unerhebliche Fortschritte in der Santoninchemie, namentlich in der Erkenntnis der Wirkungsweise des Sonnenlichtes auf das Santonin, gemacht worden sind.

Einige allgemeine Angaben über die Geschichte, Darstellung, sowie über die physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften dieses Pflanzenstoffes seien in Kürze vorangeschickt.

Die Auffindung des Santonins geht auf das Jahr 1830 zurück, in welchem zwei Forscher — Kahler und Alms — gleichzeitig, aber unabhängig voneinander dasselbe aus dem ätherischen Wurmsamenextrakt [2]) isolierten. Acht Jahre darauf wurde der neue Stoff von Mayer als wirksames Prinzip des Wurmsamens erkannt und als treffliches Wurmtreibemittel empfohlen. Dadurch wuchs die Nachfrage

[1]) Die einschlägigen Arbeiten sind sehr zerstreut und in den deutschen Referaten zuweilen durch Irrtümer — namentlich in der Namengebung — entstellt.

[2]) Im Wurmsamen findet sich ausser Santonin ein ätherisches Oel (Wurmsamenöl, Oleum cinae), welches im wesentlichen aus Terpenen, dem Cinen und dem Cineol besteht, und auch etwas wurmwidrig wirkt.

nach Santonin in kurzer Zeit so, dass die Industrie die Herstellung des neuen Arzneistoffes in die Hand nahm.

Das Santonin findet sich nur in den unentfalteten (geschlossenen) Blütenköpfchen gewisser Artemisiaarten, wie Artemisia Cina Berg, deren Vorkommen — in grösseren Mengen — indessen auf wenige Gebiete, wie Turkestan und Algier, beschränkt ist. Da diese Pflanzen höchstens 2 % Santonin enthalten [1]), so macht viel wertloses Kraut die weite Reise von Asien bezw. Afrika. Es lag daher nahe, die Herstellung dadurch zu verbilligen, das die Fabrikation an Ort und Stelle oder wenigstens in der Nähe des Vorkommens der Artemisiapflanzen betrieben wurde; so kam es im Jahre 1883 zur Gründung einer Fabrik [2]) in Orenburg und kurz darauf zu einer solchen in Tschimkent [3]) (Turkestan), wo die Artemisia in unmittelbarer Nähe in fast unerschöpflichen Mengen gedeiht.

Die Santoninfabrikation [4]) erfolgt durch Behandlung des Wurmsamens (4 Teile) mit dickem Kalkbrei (0,8 Teile CaO enthaltend): nach dem Verdünnen mit Wasser wird kräftig gerührt, der gebildete santoninsaure Kalk bei 65 bis 70° mit Alkohol ausgezogen, vom Ungelösten filtriert, eingedunstet, und das Kalksalz bei 70° mit Salzsäure zerlegt. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren des so gewonnenen Rohsantonins aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle. Die Krystalle werden bei Lichtabschluss getrocknet.

Das Santonin bildet farblose Blättchen bezw. trimetrische Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 169 bis 170°; es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links: für eine alkoholische Lösung ist $[\alpha]_j = -173{,}8°$, für eine Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = -171{,}37°$; die Konzentration hat so gut wie keinen Einfluss auf das Rotationsvermögen. Die optischen Erscheinungen sind überhaupt infolge der Anwesenheit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome charakterisch für die Verbindungen der Santoningruppe, weisen doch einige derselben, die den unveränderten Laktonring enthalten, die höchsten

---

[1]) Von Mai bis Juli nimmt der Gehalt beständig zu, um im September völlig zu verschwinden.

[2]) In Deutschland hatte schon frühzeitig die Fabrik von E. Merck in Darmstadt die Gewinnung von Santonin im grossen betrieben; andere Fabriken befassten sich erst seit dem Jahre 1870 damit.

[3]) Fabrik von Iwanoff & Ssawinkoff, jetzt unter dem Namen Handelsgesellschaft „Santonin".

[4]) Genauere Angaben finden sich bei Busch, Journal f. prakt. Chem. [2], **35**, 324; vergl. auch Calloud, Jahresberichte d. Chem. **1849**, 487.

Drehwerte auf, die bisher bekannt geworden sind, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

Isosantonon $[\alpha]_D = +265^0$
Santonid „ $= +745^0$
Parasantonid „ $= +892^0$

Neuerdings sind auch interessante Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Triboluminiscenzvermögen [1]) bei Santoninkörpern beobachtet worden. Es hat sich nämlich herausgestellt, das die optisch-aktiven Modifikationen Triboluminiscenz zeigen, während die racemischen Verbindungen unwirksam sind.

Das spezifische Gewicht des Santonins wurde zu 1,1866 gefunden; was die Löslichkeit in Wasser betrifft, so sind dazu bei 17,5° 5000 T. Wasser erforderlich, bei 100° 250 T., löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

Die chemischen Eigenschaften des Santonins und seiner wichtigsten Isomeren werden weiter unten gelegentlich der Besprechung der Konstitutionsbestimmung Berücksichtigung finden.

Es erübrigt jetzt noch, kurz der pharmakologischen und physiologischen Eigenschaften zu gedenken. Die Wirkung des Santonins als Arzneimittel gegen Askariden kommt dadurch zu stande, dass es sich im alkalischen Darmsaft zu santoninsauren Salzen auflöst, welche dort ihre Giftwirkung gegen die Parasiten entfalten. Diese Salze werden dann zum Teil resorbiert, zum Teil aber auch oxydiert und treten im Harn als sogenanntes Santogenin $C_{30}H_{36}O_9$ (Gemenge von Mono- und Dioxysantonin)[2]) auf. Der Harn färbt sich nach Santoningenuss gelb und wird auf Zusatz von Alkali intensiv rot.

Das Santonin ist für Menschen ein ziemlich starkes Gift[3]): die Maximaldose für therapeutische Zwecke beträgt 0,1 g. Etwas grössere Mengen bewirken zunächst Gelb- und Violettsehen, ein Symptom, das durch schwache Reizung gewisser Gehirnstellen zu stande kommt:

---

[1]) Mit diesem Namen belegt man bekanntlich die Eigenschaft gewisser Körper, wie Kandiszucker, Weinsäure, Urannitrat u. s. w., beim Zerstossen und Zerreiben ein eigentümliches Phosphorescenzlicht auszusenden.

[2]) Schmelzp. 250°, $[\alpha]_D = -115^0$; vergl. Jaffé, J. Th. **1890**, 72.

[3]) Die Isomeren und Derivate des Santonins weisen ganz andere physiologische Effekte auf: das Photosantonin wirkt z. B. vorwiegend narkotisch. Ein vergleichendes physiologisches Studium dieser Körper dürfte auch für Konstitutionsfragen von Interesse sein und ist zum Theil auch schon auf meine Veranlassung in Angriff genommen; danach scheint das Santonin für gewisse Tiere (Frösche, Mäuse, marine Würmer u. s. w.) nicht giftig zu sein.

blau sieht dann wie grün aus, weiss wie gelb; häufig kommen auch Flimmern, Schwindel, Hallucinationen, Kopfschmerz und Erbrechen vor.

Noch grössere Dosen lösen vom Gehirn und zuweilen auch vom Rückenmark ausgehende Krämpfe aus. Diesen Symptomen entspricht das Sektionsergebnis: Hyperämie des Gehirns und seiner Häute[1]).

Die wissenschaftliche Durchforschung der Santoningruppe, die Darstellung zahlreicher Isomeren und Derivate, der Abbau zu Abkömmlingen des Dimethylnaphtalins und die damit verbundene Konstitutionsaufklärung verdanken wir fast ausschliesslich italienischen Chemikern, im besonderen Cannizzaro und seinen Schülern, deren Werk in neuerer Zeit von Andreocci, Francesconi und Montemartini mit Erfolg weitergeführt wird.

Das Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ ist chemisch als Lakton (inneres Anhydrid der Santoninsäure) und als Keton charakterisiert; demgemäss wird es durch Alkalilaugen in Salze der entsprechenden Oxysäure, der Santoninsäure, verwandelt und liefert mit Hydroxylamin ein Oxim und mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Die freie Säure spaltet äusserst leicht Wasser ab unter Rückbildung von Santonin, und zwar sowohl beim Erhitzen auf 120°, als auch beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure; Santonin und Santoninsäure stehen also zu einander etwa in demselben Verhältnis, wie Kumarin zu Kumarinsäure. Die Funktionen der vier Sauerstoffatome der Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ sind dadurch ermittelt: zwei gehören der Karboxylgruppe an, eins dem Hydroxyl und das vierte endlich dem Karbonyl. Das Santonin zeigt im übrigen nicht die Eigenschaften eines echten Benzol- oder Naphtalinderivates, sondern diejenigen eines hydroaromatischen Körpers; es wird durch gewisse Oxydationsmittel zerstört unter Bildung von niederen Fettsäuren.

Die Erkenntnis, dass dem Santonin im Gegensatz zu den Terpenen ein zweikerniges Ringgebilde, das Naphtalin, zu Grunde liegt, ergab sich zuerst aus der Beobachtung Cannizzaros und Carneluttis[2]), dass beim Erhitzen mit Zinkstaub α-Dimethylnaphtalin neben Propylen und Dimethylnaphtol gebildet wird. Daraus ergab sich zugleich ein Anhaltspunkt für die Natur des mit dem hydrierten Naphtalinkern

[1]) Ueber die physiologische Wirkung von Santoninderivaten, besonders der santonigen Säuren, vergl. D. Lo Monaco, Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti (fernerhin abgekürzt mit R. A. L.) [5], **5**, I, 366 u. 410.

[2]) Gazzetta chimica **12**, 415.

verbundenen Säurerestes: demselben lag offenbar eine Kette mit drei Kohlenstoffatomen zu Grunde.

Diese Erkenntnis wurde bestätigt und erweitert durch das Studium eines Reduktionsproduktes des Santonins, der santonigen Säure[1]) $C_{15}H_{20}O_3$, welche beim längeren Kochen des ersteren mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht.

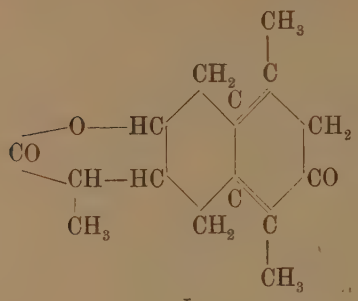
Die d-santonige Säure (Schmelzp. 178 bis 179°, $[\alpha]_D = +74{,}5°$) wandelt sich nämlich beim Erhitzen mit Barythydrat zunächst in isosantonige Säure um, welche bei Temperaturen oberhalb 360° 1,4-Dimethyl-β-naphtol bildet[2]); beim Erhitzen für sich auf 300 bis 360° zerfällt santonige Säure in Propionsäure und Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{14}O$; daneben entstehen Dimethylnaphtol, Hydrodimethylnaphtolpropionat und wenig Dimethylnaphtalin; bei der Destillation über Zinkstaub wurden beobachtet: Dimethylnaphtol, Dimethylnaphtalin, Propylen und sehr wenig Xylol[3]). Diese wichtigen Abbauversuche lehrten, dass die santonige Säure ein hydriertes Dimethylnaphtol ist, an welches ein Propionsäurerest in der α-Stellung des letzteren angeschlossen ist; die Santoninsäure ist demnach die entsprechende Oxysäure, deren Lakton wiederum das Santonin selbst ist.

Die weitere Aufgabe war, die Gruppen CO, OH, sowie den Laktonring richtig auf den hydrierten Naphtalinkern zu verteilen; die italienischen Chemiker erkannten bald, dass das Karbonyl nicht in der Seitenkette, sondern in demjenigen Benzolkern steht, der auch die beiden in Parastellung befindlichen Methylgruppen trägt (Reduktion des Santonins zu einem Pinakon[3]), das durch Wasserverlust in ein ungesättigteres Naphtalinderivat übergeht). Die Parastellung der beiden Methylgruppen geht übrigens auch aus dem Abbau des Hyposantonins (vergl. weiter unten) zu p-Dimethylphtalsäure hervor. Der Laktonring ist durch seine Beständigkeit als γ-Lakton gekennzeichnet und das Hydroxyl der Oxysäure befindet sich daher in Nachbarstellung zu demjenigen Kohlenstoffatom, an welches der Propionsäurerest angekettet ist. Der Laktonring ist an den nichtmethylierten Benzolkern angegliedert; an welcher Stelle das aber der Fall ist, darüber lässt sich zur Zeit nichts aussagen.

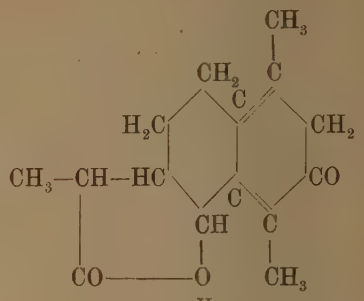
Es kommen demgemäss die folgenden zwei Formeln für das Santonin in Betracht:

---

[1]) Ibid. 393.
[2]) Ibid. **13**, 385.
[3]) Vergl. Grassi-Cristaldi, R. A. L. [5], **1**, II, 62 ff.

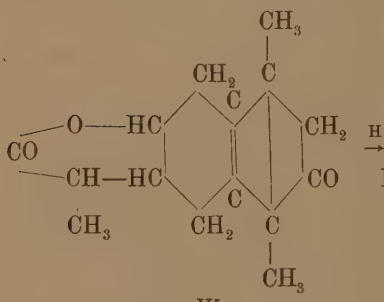


I

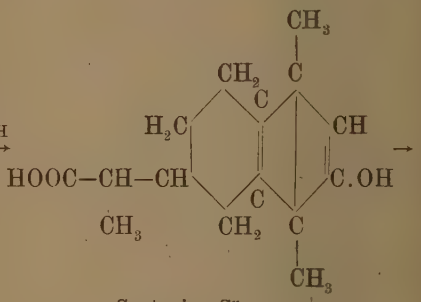


II

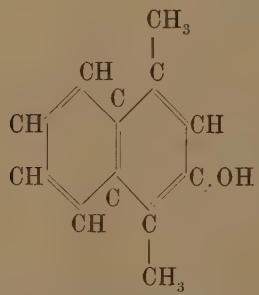
Da ferner die Valenzverteilung in dem karbonylhaltigen Kern nicht sicher ist, so wird auch häufig die Formel III in Betracht gezogen, die eine Parabindung enthält, und an der in dem folgenden Schema zugleich der oben erwähnte Abbau zu Dimethylnaphtol und Propionsäure veranschaulicht ist:



III



Santonige Säure



Dimethyl-β-naphtol
+ Propionsäure $CH_3—CH_2—COOH$
+ Wasserstoff.

Man ersieht aus diesem Schema zugleich die frühzeitige Umwandlung des Karbonylsauerstoffes in Phenol- bezw. Naphtholhydro-

xyl[1]). Es sei hier gleich erwähnt, dass Andreocci[2]) auch von einem isomeren Santonin, dem Desmotroposantonin (s. u.), welches das Phenolhydroxyl vorgebildet enthält, über die desmotroposantonige Säure hinweg zu demselben Dimethylnaphtol sowie zu Propionsäure gelangte. Einen weiteren Beweis für die Beziehungen des Santonins zum p-Dimethylnaphtalin bezw. p-Dimethylbenzol liefern die Uebergänge seiner Umwandlungsprodukte, der Hyposantonine, der Dihydrosantinsäuren und der Santinsäuren zur p-Dimethylphtalsäure, zum p-Dimethyläthylnaphtalin[3]) und p-Xylol. Die erstgenannten Körper entstehen durch successive Entnahme von Sauerstoff bezw. Wasserstoff aus der Santoninmolekel, und zwar in folgender Reihenfolge: das Oxim des Santonins (I) gibt durch vorsichtige Reduktion ein unbeständiges Santoninamin (II), welches durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak verliert unter Entnahme eines Wasserstoffatomes aus der benachbarten Methylengruppe und Herstellung einer Doppelbindung: Bildung von Hyposantonin (III). Letzteres liefert durch Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung 3,6-Dimethylphtalsäure (VII) oder beim Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung — unter intermediärer Bildung des Chlorides der Hyposantoninsäure (IV), — Dihydrosantinsäure (V) unter Herstellung einer weiteren Doppelbindung (Wasserabspaltung). Die Dihydrosantinsäure endlich wird durch Jod nach folgender Gleichung: $C_{15}H_{18}O_2 + J_2 = 2\,HJ + C_{15}H_{16}O_2$ zu Santinsäure (VI), und durch Permanganat zu p-Dimethyl-o-phtalsäure (VII) oxydiert, welche durch Destillation ihres Baryumsalzes p-Dimethylbenzol (p-Xylol) (VIII) liefert. Die Santinsäure (1,4-Dimethylnaphtylpropionsäure) ihrerseits verliert bei der Destillation über überschüssigen Baryt Kohlensäure unter Bildung von p-Dimethyläthylnaphtalin $C_{14}H_{16}$ (IX)[4]).

Folgendes Schema soll die geschilderten Beziehungen veranschaulichen:

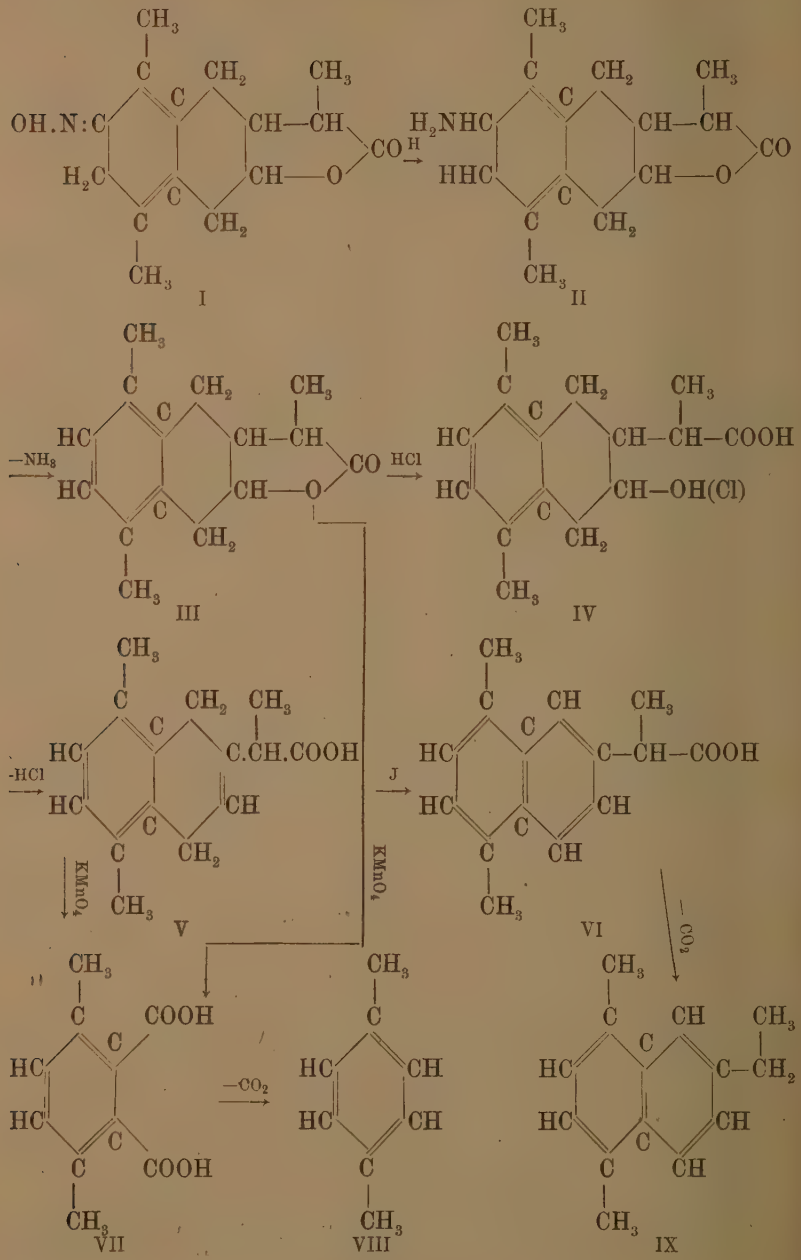
---

[1]) Bei der Reduktion zu santoniger Säure wird in der üblichen Weise der Laktonring geöffnet unter Ersatz des Hydroxyls gegen Wasserstoff. Das Karbonyl lagert sich zugleich in Phenolhydroxyl um und wird so vor der Wirkung des Wasserstoffes geschützt.

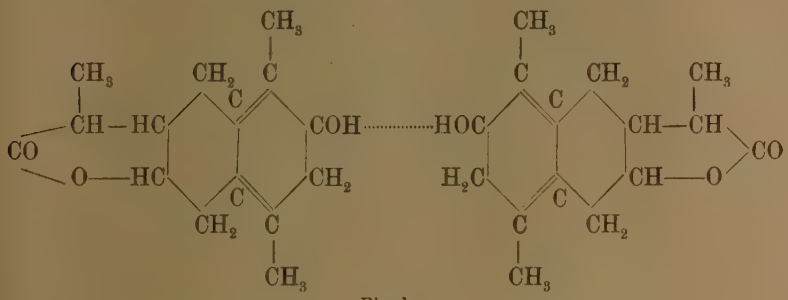
[2]) Gazzetta chimica **23**, II, 481.

[3]) Vergl. Gucci und Grassi-Cristaldi, R. A. L. **7**, 35 ff.; Gazzetta chimica **22** [2], 24, 35 und **22** [1], 3, 13.

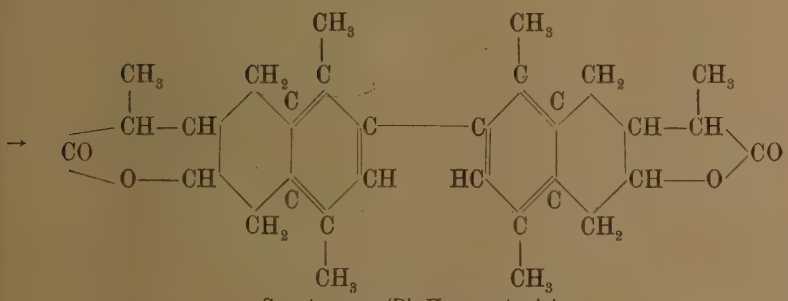
[4]) Eine vollständige Reduktion des Santonins bezw. der santonigen Säure zum Oktohydro-p-dimethyläthylnaphtalin $H_8 . C_{10}H_5(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)$ durch Kochen mit Zinn und Salzsäure ist A. Andreocci geglückt; vergl. R. A. L. **4**, I, 431.


I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
H
HCl
J
KMnO4
KMnO4
-CO2
-CO2

Diese Reaktionen lassen auch keinen Zweifel darüber, dass die Karbonylgruppe sich nicht in der Seitenkette, sondern in dem Dimethylbenzolkern befindet[1]); hierfür spricht auch die schon oben erwähnte Reduktion (Zinkstaub + Essigsäure) zu einem Pinakon, welches durch Wasserverlust das sogenannte Santonon, ein bimolekulares Hyposantonin liefert, ein Vorgang[2]), den folgendes Schema wiedergibt:



Pinakon



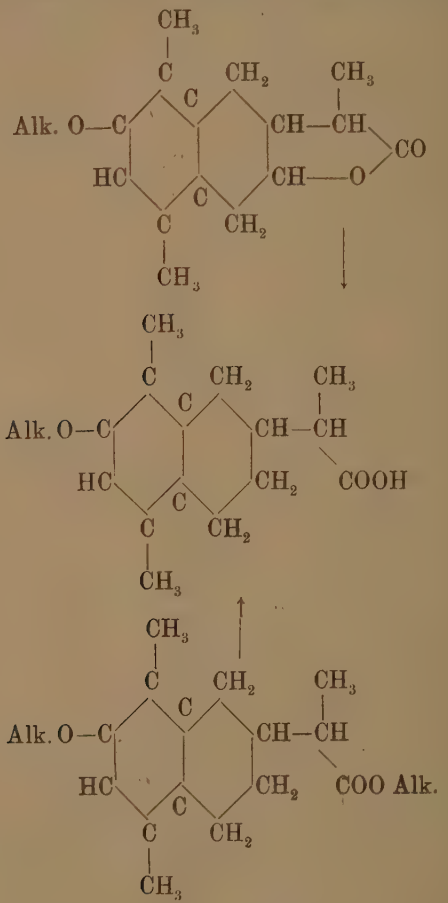
Santonon (Bis-Hyposantonin).

Dieses Santonon zeigt alle Reaktionen des Hyposantonins: die entsprechende Oxysäure (Santononsäure) wird durch Salzsäure unter Wasserabspaltung in die Bisdihydrosantinsäure $C_{30}H_{32}O_4$ übergeführt, welche durch Oxydation Bis-p-Dimethylphtalsäure liefert[3]).

Endlich hat Andreocci[4]) noch einen sehr exakten Beweis dafür erbracht, dass die Naphtolhydroxylgruppe in den santonigen Säuren der Ketogruppe des Santonins entspricht und nicht aus der Oeffnung der Laktonbindung resultiert, indem er die Methyl- und Aethylderivate

[1]) Ueber eine genauere Ortsbestimmung des Karbonyls vergl. S. 338.
[2]) Vergl. R. A. L. [5], **1**, II, 62 ff., 188 ff.
[3]) Grassi und Tormarchio, Gazzetta chimica **30**, II, 122 ff.
[4]) R. A. L. **1895**, I, 68 ff.

der Desmotroposantonine reduzierte; die hierbei entstandenen alkyldesmotroposantonigen Säuren erwiesen sich identisch mit denjenigen Säuren, welche sich durch Alkylierung der desmotroposantonigen Säure und Verseifung der dabei zunächst entstandenen Ester bilden:



Die Uebereinstimmung der nach beiden Verfahren entstehenden alkylierten l-Säuren wurde dadurch unzweifelhaft sichergestellt, dass diese in beiden Fällen durch Vereinigung mit den alkylierten d-Säuren, welche durch Alkylierung der d-santonigen Säure gewonnen waren, die racemische methyl- bezw. äthylsantonige Säure gaben.

Zugleich wurde gezeigt, dass die santonigen Säuren keine Aethylenbindung in der Seitenkette enthalten, denn Brom wird nicht addiert,

sondern substituiert ein Wasserstoffatom des hydrierten Naphtalinringes. Die d-bromsantonige Säure spaltet mit Kali bei 270° Bromwasserstoff ab und liefert so eine Säure, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als die santonige Säure, und sich in Dimethylnaphtol und Propionsäure zerlegen lässt, ein Beweis, dass die Propionsäuregruppe in der That in den santonigen Säuren enthalten ist.

Somit erscheint die Cannizzarosche Santoninformel in allen wesentlichen Punkten gesichert; nur die Frage, an welcher Stelle der Laktonring an den total hydrierten Benzolkern angeschlossen ist, harrt noch der Lösung; ebenso ist die Verteilung der Bindungen in dem dimethylierten Kern noch unsicher, zumal sich das Santonin nicht wie eine zweifach ungesättigte Verbindung verhält, wie es die übliche Formulierung verlangt. Andere Fragen, die sich namentlich auf die Isomerisation zu Santonsäure und Chromosantonin beziehen, sollen am Schlusse dieser Monographie kurz berührt werden.

Es erübrigt jetzt noch die Betrachtung der wichtigsten Isomeren des Santonins, soweit deren Konstitution und genetische Beziehungen einigermassen geklärt sind.

Desmotroposantonin.

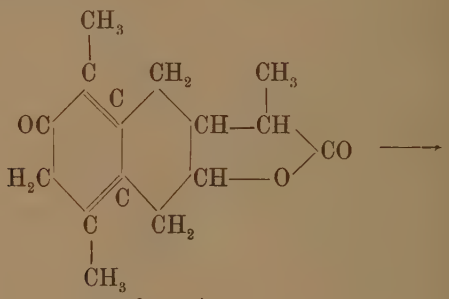
(Dimethyloxytetrahydro-β-naphtolpropionsäurelakton.)

Dieses Santonin ist dank den exakten und scharfsinnigen Arbeiten Andreoccis[1]) der beststudierte Körper der ganzen Gruppe; seine Konstitution ist, abgesehen von der Unsicherheit über die Stellung des Laktonringes, festgelegt. Auch die optischen Beziehungen sind in dieser Untergruppe, namentlich bei den entsprechenden santonigen Säuren am besten erkannt und begründet, und sind, wie schon erwähnt wurde, bei Konstitutionsfragen über das gewöhnliche Santonin mit Erfolg benutzt worden.

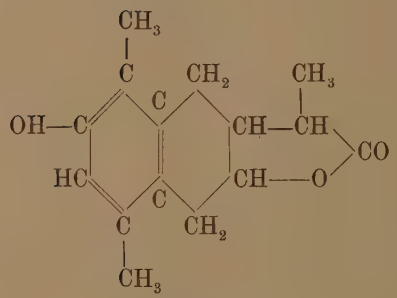
Das Desmotroposantonin entsteht aus Santonin durch Umlagerung mit rauchender Salzsäure, in welcher es sich leicht auflöst; aus dieser Lösung fällt es durch Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Lässt man aber die salzsaure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in geschlossenen Gefässen stehen, so krystallisiert eine dem Santonin isomere Verbindung heraus, welche durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure von unverändertem Material befreit wird. Man erhält aus Alkohol glänzende Nadeln, die am Licht unveränderlich sind

[1]) Vergl. Gazzetta chimica **23** [2], 469 ff.; **25** [1], 472. — Ber. d. deutschen chem. Ges. **26**, 1373 ff.; **28**, 393.

und bei 260° schmelzen ($[\alpha]_D = +110{,}3°$). Dieses Santonin verbindet sich weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin, dagegen liefert es eine Acetylverbindung und eine Reihe von Alkyläthern. Hieraus ergiebt sich, dass die im Santonin vorhandene $-CO-CH_2-$ Gruppe in die desmotrope Enolform $-C.OH=CH-$, und zwar in eine stabile, umgewandelt ist[1]). Hierbei wird der eine hydroaromatische Kern in einen echten Benzol (Phenol)kern verwandelt, wie aus folgendem Schema erhellt:



Santonin



Desmotroposantonin.

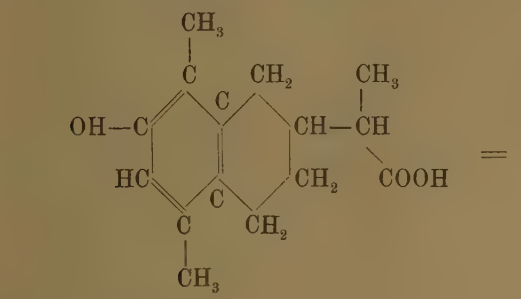
[1]) Diese Reaktion wird erklärt durch eine Anlagerung und Wiederabspaltung der Salzsäure, entsprechend dem Schema:

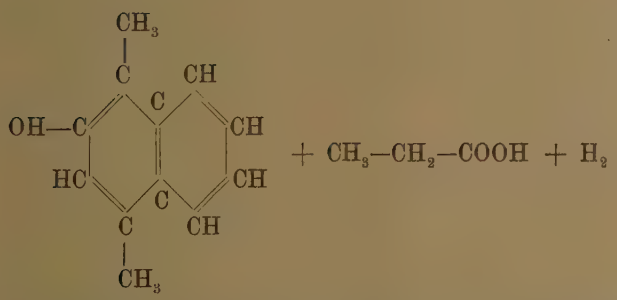
$$-CO-CH \;\underset{+HCl\ H}{|}\; \longrightarrow\; -COH-CH- \;\underset{Cl\quad H}{|\quad|}\; \xrightarrow{-HCl} -C.OH=CH-.$$

Das Zwischenprodukt ist in diesem Fall allerdings nicht zu fassen, wohl aber gelingt es, Salpetersäure an Desmotroposantonin anzulagern; diese Verbindung mit der Gruppe $-C.OH-CH_2-$ (O.NO_2) dissociiert leicht in ihre Komponenten. Unter anderen Bedingungen entsteht ein Nitrodesmotroposantonin vom Schmelzp. 191° (vergl. Andreocci, R. A. L. [5], **5**, II, 309 ff.).

Für diese Auffassung haben jüngst E. Wedekind und O. Schmidt[1]) einen neuen Beweis gebracht, indem sie Azoverbindungen dieses Phenols darstellten; die Azogruppe tritt hierbei in die freie Orthostellung zum Hydroxyl.

Durch Reduktion liefert das Desmotroposantonin eine der santonigen Säure isomere Verbindung, die desmotroposantonige Säure[2]) (Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure, Schmelzp. 175°, $[\alpha]_D = -53^0\,19'$), welche beim Erhitzen mit Kali Wasserstoff, Dimethyl-β-naphtol und Propionsäure liefert (siehe oben)[3]):





Das Desmotroposantonin wird durch Kochen mit überschüssigen Alkalilaugen in Salze der freien Desmotroposantoninsäure übergeführt; letztere geht aber noch leichter in ihr Anhydrid über, als die gewöhnliche Santoninsäure.

Durch Erhitzen mit Kali auf 220° lagert sich das Desmotroposantonin seinerseits wieder in eine isomere Substanz, in das Isodesmo-

[1]) Comptes rendus de l'académie des Sciences **135**, 43—45 und Berichte d. deutschen chem. Ges. **36**, 1386 ff.

[2]) Auch diese Säure kuppelt mit Diazoniumsalzen, ist also ein Phenolderivat; ibid. 1393.

[3]) Vergl. auch E. Wedekind, Ber. d. deutschen chem. Ges. **31**, 1675.

troposantonin[1]) (Schmelzp. 187 bis 188°, $[\alpha]_D = + 127{,}5°$) um. Demselben kommt dieselbe Strukturformel zu, es ist also auch ein Phenol, das offenbar durch stereochemische Umwandlung entstanden ist. Durch Reduktion entsteht hieraus die der desmotroposantonigen Säure isomere isodesmotroposantonige Säure, die das linksdrehende optische Isomere der gewöhnlichen d-santonigen Säure darstellt.

Auch das l-Desmotroposantonin ($[\alpha]_D = - 139{,}9°$) ist später von Andreocci und Bertolo[2]) dargestellt worden, und zwar durch Umlagerung von Santonin mit mässig konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von 50 bis 60°; dieses hat ebenfalls Phenoleigenschaften und ist reduzierbar zu der bekannten d-santonigen Säure. Aus der Acetylverbindung entsteht das racemische Desmotroposantonin (Schmelzp. 198°), welches durch Reduktion inaktive santonige Säure liefert. Nach der van't Hoff-Le Belschen Theorie müssten die Desmotroposantonine in acht aktiven Isomeren und vier racemischen Verbindungen auftreten, da sie drei ungleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Die santonigen Säuren enthalten hingegen nur zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und werden daher in vier aktiven und zwei racemischen Verbindungen vorkommen; von diesen fehlt noch der rechtsdrehende Antipode der l-desmotroposantonigen Säure, deren Mischung dann die zweite racemische Form darstellen würde.

Eine Rückverwandlung von Desmotroposantonin in Santonin ist bisher nicht ausgeführt worden.

Santonsäure und Abkömmlinge.

Die Santonsäure, welche der Santoninsäure isomer ist, wurde von Cannizzaro und Sestini[3]) entdeckt; sie bildet sich aus Santonin durch zwölfstündiges Kochen mit Barytwasser, schmilzt bei 161 bis 163° und ist wie Santonin linksdrehend ($[\alpha]_D$ in Chloroformlösung $= - 74°$). Die wichtigste Eigenschaft der Santonsäure ist ihre Unfähigkeit zur direkten Bildung eines Laktons: sie ist nur als freie Oxysäure bekannt und bisher nicht wieder in Santonin zurückverwandelt worden. Die Santonsäure ist die Muttersubstanz einer ganzen Reihe von Santoninen, die eine ziemlich geschlossene Gruppe für sich bilden,

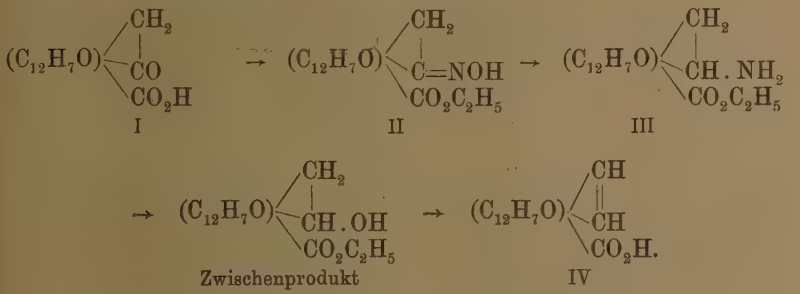
---

[1]) Cannizzaro, Ber. d. deutschen chem. Ges. **26**, 2311 ff. — Andreocci, Gazzetta chimica **23**, II, 484.

[2]) Gazzetta chimica **28**, II, 529 ff. — Ber. d. deutschen chem. Ges. **31**, 3131.

[3]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **6**, 1201; vergl. ibid. 1471.

aber in Bezug auf ihre gegenseitigen Beziehungen und ihre Konstitution noch wenig aufgeklärt sind; hierher gehören α- und β-Metasantonin, Santonid, Parasantonid, Metasantonsäure, Parasantonsäure, Hydrosantonsäure und vielleicht das Isosantonin. Charakteristisch für die Santonsäuregruppe ist, dass es bisher nicht gelang, ihre Vertreter zu den entsprechenden santonigen Säuren zu reduzieren: mit Natriumamalgam verwandelt sich Santonsäure in Hydrosantonsäure[1]) $C_{15}H_{22}O_4$, mit Jodwasserstoff[2]) in einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ und in ein Jodür $C_{15}H_{25}J$. Entgegen der anfänglichen Annahme enthält die Santonsäure, wie das Santonin eine reaktionsfähige Ketongruppe: die freie Säure (I) sowohl, wie ihre Ester bilden Oxime[3]) und auch Hydrazone. Das Aethylesteroxim (II) kann wie das Santoninoxim zu einer Base — Santonaminsäureäthylester (III) — reduziert werden, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure in Hyposantonsäure $C_{15}H_{22}O_3$ (IV), das Analogon der Hyposantoninsäure (siehe oben) übergeht. Diese Reaktionen, deren Auffindung wir, wie alle weiteren Untersuchungen über Santonsäure L. Francesconi[4]) verdanken, veranschaulicht folgendes Schema:



So weit ist also die Analogie mit der Santoninsäure eine ziemlich vollkommene; die Unterschiede sind folgende: 1. Während Santonin mit Acetylchlorid nicht reagiert, also kein Acetylprodukt liefert, erhält man durch Kochen von Santonsäure mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylprodukt, welches durch alkoholisches Kali Santonsäure regeneriert. Bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht Diacetylmetasantonsäure,

[1]) Jahresbericht **1876**, 619; wird von Silberoxyd zu Metasantonsäure oxydiert.

[2]) Berichte d. deutschen chem. Ges. **7**, 1104.

[3]) Ueber die Oximierungsprodukte des Santonsäuremethylesters und deren optisches Verhalten vergl. E. Wedekind, Ber. d. deutschen chem. Ges. **32**, 1411 ff.

[4]) Vergl. Gazzetta chimica **22**, I, 181 ff.; **23**, II, 457 ff.; **25**, II, 461 ff.; **29**, II, 181 ff. und R. A. L. [5], **5**, II, 214 ff.

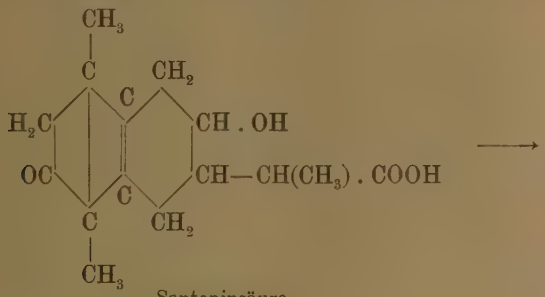
welche bei der Verseifung Metasantonsäure vom Schmelzp. 101° gibt: man gelangt also durch diese Reaktion von der Santonsäure zur Metasantonsäure, deren Anhydrid das Metasantonin (Schmelzp. 137 bis 138°) ist; letzteres verbindet sich ebenso wie sein Reduktionsprodukt, das Hydrometasantonin, mit Hydroxylamin. Diese Oxime liefern bei der Reduktion keine Amine (Unterschied von Santonin- und Santonsäureoxim). 2. Santonsäure wird ferner durch Kochen mit Eisessig und darauf folgende Vakuumdestillation zum Teil in ein Anhydrid, in das sogenannte Santonid (Schmelzp. 127°, $[\alpha]_D = + 744{,}6°$), verwandelt. Letzteres liefert durch Kochen mit Kalilauge Metasantonsäure (siehe oben) und durch Eindampfen seiner Lösung in konzentrierte Salzsäure die sogenannte Isosantonsäure (Schmelzp. 152°, $[\alpha]_D = - 73{,}9°$), welche sich nicht oximieren lässt und durch Essigsäureanhydrid in Santonid zurückverwandelt wird. Wird bei der Darstellung des Santonids auf 300° erhitzt, so erhält man Parasantonid (Schmelzp. 110°, $[\alpha]_D = 89°$), welches sich zu Parasantonsäure (Schmelzp. 170°, $[\alpha]_D = - 89{,}5°$) verseifen lässt; letztere regeneriert mit Essigsäureanhydrid Parasantonid und liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor α- und β-Metasantonin. Santonsäure liefert bei der Destillation für sich unter vermindertem Druck Metasantonsäure. 3. Der schärfste Unterschied zwischen Santonsäure und Santonin bezw. Santoninsäure zeigt sich in dem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während Santonin bei der Oxydation entweder kaum angegriffen oder direkt zu Oxalsäure, Kohlensäure u. s. w. verbrannt wird, liefert die Santonsäure in kalter alkalischer Lösung mit Permanganat unter Verlust von Wasser und Kohlensäure und unter Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff eine vierbasische Säure $C_{13}H_{18}O_8$, entsprechend der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_4 + 9O = H_2O + 2CO_2 + C_{13}H_{18}O_8.$$

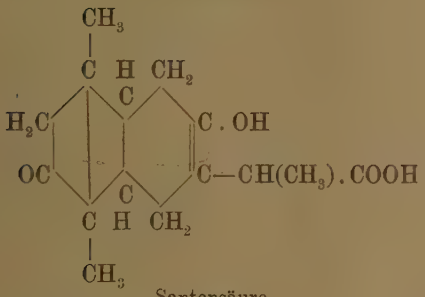
Hier liegt also ein prinzipieller Unterschied vor, der für die Konstitutionsbestimmung der Santonsäure massgebend ist, denn ein Abbau durch Oxydation ist in der Reihe des Santonins und Desmotroposantonins nicht gelungen.

Die vierbasische Säure (α) gibt ein Monoanhydrid und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Dianhydrid (β'). Beide Anhydride verwandeln sich bei der Aufnahme von Wasser in eine isomere vierbasische Säure (β), welche wieder ein neues Dianhydrid (α') liefert. Das Dianhydrid α' wird durch Wasser in α, durch Erwärmen in β' verwandelt. Die beiden Säuren sind als Derivate eines Cyklopolymethylens aufzufassen, da sie Permanganat nicht entfärben, kein Brom addieren und sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbinden.

Francesconi macht zur Erklärung dieser Erscheinungen folgende Annahmen: Die Umlagerung der Santoninsäure, der die Parabindungsformel (siehe oben) zuerteilt wird, durch Kochen mit Barytwasser in Santonsäure beruht auf einer Verschiebung der Doppelbindung nach der Seitenkette im Sinne folgenden Schemas:

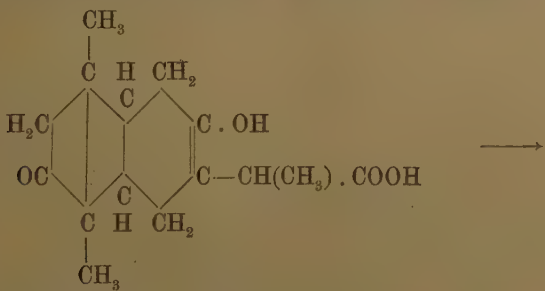


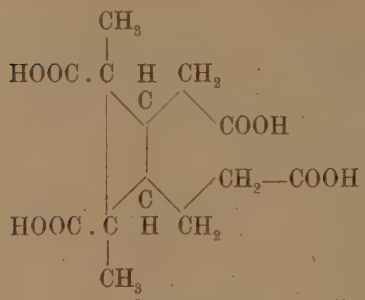
Santoninsäure



Santonsäure.

Bei der Oxydation werden die Gruppen $-CO-CH_2-$ und $-C.OH=C-$ gesprengt und zu Karboxylen oxydiert: es hinterbleibt als stabiles Ringgebilde der mittelständige gesättigte Tetramethylenring. Die entstandene vierbasische Säure (sogenannte Santorsäure) tritt gleichzeitig in der cis-(α)- und trans-(β)-Form auf:





α-Santorsäure und β-Santorsäure.

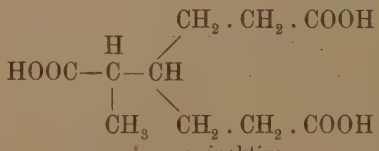
Beide Isomeren bilden dasselbe Monoanhydrid mit dem Dimethylbernsteinsäurerest ihrer Formel, und jede von ihnen bildet je ein Dianhydrid mit dem anderen Rest.

Wird die α-Säure mit Aetznatron auf 250 bis 260° erhitzt, so spaltet sie Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff ab, und es hinterbleiben zwei isomere dreibasische Säuren, eine inaktive und eine rechtsdrehende, entsprechend der Gleichung:

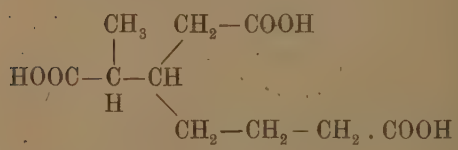
$$C_{13}H_{18}O_8 + 2H_2O = CH_3 . COOH + CO_2 + H_2 + C_{10}H_{16}O_6$$

Das chemische Verhalten dieser beiden Säuren — Santoronsäuren — ist demjenigen der oben genannten analog.

Beim Erhitzen mit Natron soll sich nach Francesconi der Tetramethylenring an zwei verschiedenen Stellen öffnen, wodurch zwei Säuren von verschiedener Konstitution entstehen:

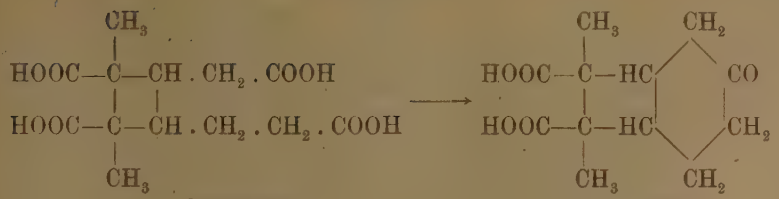


und



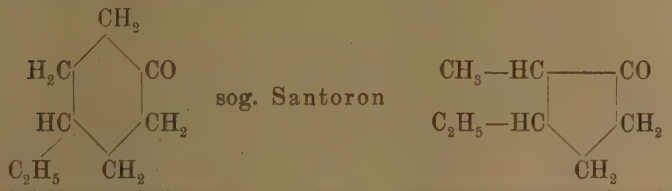
a. aktive Santoronsäure.

Wird die Natronschmelze der α-Santorsäure bei Temperaturen bis 280° ausgeführt, so bildet sich unter abermaliger Kohlendioxydabspaltung das Anhydrid einer zweibasischen Ketonsäure, der Keto-β-santorsäure:



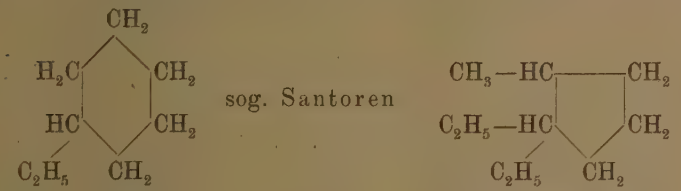
α-Santorsäure Keto-β-santorsäure.

Erhitzt man die Alkalischmelze der Santorsäure noch höher, bis auf 380 bis 400°, so destilliert ein Keton von pfefferminzartigem Geruch über; dasselbe ist cyklisch, inaktiv und hat die empirische Formel $C_8H_{14}O$. Francesconi zieht für dieses Keton die folgenden beiden Formeln in Betracht:



Aethylhexamethylenketon sog. Santoron oder Methyläthylpentamethylenketon.

Durch Behandlung mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor wird das Ringketon in einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} übergeführt, für welchen man demgemäss die Wahl zwischen folgenden Formeln hätte:



Aethylhexamethylen sog. Santoren Methyläthylpentamethylen.

Wie man sieht, führt der Abbau der Oxydationsprodukte der Santonsäure zu verhältnismässig einfachen Körpern; leider ist aber die Konstitution der letzteren noch sehr unsicher, so dass folgerichtige Schlüsse über die Struktur der Santonsäure, namentlich über das Vorhandensein eines Tetramethylenringes daraus nicht gezogen werden können.

Die Annahme einer Wanderung der Doppelbindung bei der Umlagerung von Santoninsäure in Santonsäure (Formelschema siehe oben) begründet Francesconi durch das analoge Verhalten der ungesättigten

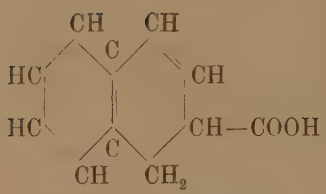
fetten Säuren und der Karbonsäuren der hydrierten Benzol- und Naphtalinkohlenwasserstoffe. Auch hier besteht die spezifische Wirkung der Alkalien darin, durch Umlagerung die Doppelbindung der Karboxylgruppe zu nähern, wie z. B. in folgenden Fällen[1]):

$$CH_3 . CH_2 . CH = CH . CH_2 . COOH \rightarrow$$

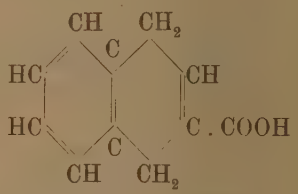
Hydrosorbinsäure

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH = CH . COOH$$

Butylenessigsäure.



Δ_2-Dihydro-β-naphtoësäure



Δ_1-Dihydro-β-naphtoësäure.

$$C_6H_5 . CH = CH . CH . OH . COOH \rightarrow$$

Phenyl-α-oxykrotonsäure

$$C_6H_5 . CH_2 . CH = C . OH . COOH \rightarrow$$

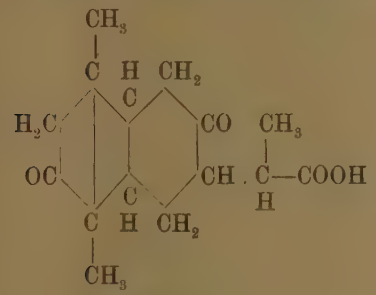
$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . COOH$$

Benzylbrenztraubensäure.

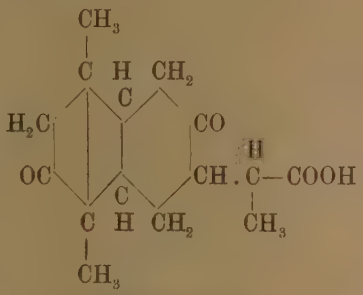
Francesconi hat dann ferner die Beziehungen der Santonsäure zur Metasantonsäure (Bildungsweisen siehe oben) untersucht und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: die beiden Säuren gleichen sich so sehr in ihren physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w., dass man zu ihrer Unterscheidung Messungen der Krystallformen und des etwas verschiedenen optischen Drehungsvermögens vornehmen muss. Da auch das chemische Verhalten gleich ist, namentlich gegen Hydroxylamin, Acetylchlorid, Chlorphosphor u. s. w., so sind Santonsäure und Metasantonsäure als stereoisomere Körper aufzufassen, zumal die letztere bei der Oxydation dieselben Produkte (Santorsäuren, siehe oben) liefert, wie die Santonsäure. Wenn man dann noch ferner in Betracht zieht, dass die Santonsäure als ungesättigte γ-Oxysäure, welche das Hydroxyl am doppelt gebundenen C-Atom enthält, auch in der tautomeren Form einer γ-Ketosäure reagiert — was durch das Auftreten von Dioximen

[1]) Vergl. Fittig, Annal. d. Chem. **283**, 47, 269. — Baeyer, ibid. **251**, 272; **258**, 148; **269**, 145, 170; **266**, 169. — Aschan, ibid. **271**, 268.

bewiesen wurde — so kann man sich folgende Vorstellung von der Stereoisomerie der beiden Santonsäuren machen:



Santonsäure



Metasantonsäure.

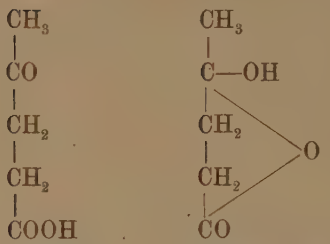
Die Verschiedenheit der beiden Stereoisomeren wird also auf das in der Seitenkette befindliche asymmetrische C-Atom zurückgeführt; in welcher Weise sich diese Anschauung für die Beziehungen der Metasantonsäure zu ihrem Lakton, dem Metasantonin verwerten lässt, soll später gezeigt werden.

Das eigentümliche Verhalten der Santonsäuren ist mit diesen Darlegungen noch nicht erschöpft: nicht nur Tautomerie im Sinne von Enol- und Ketoformen, sowie von Stereoisomerie ist in Betracht zu ziehen, sondern auch die bei γ-Ketosäuren beobachtete Tautomerie der Keto- und Oxylaktonformen.

Veranlassung zu letzterer Annahme gab das schon kurz erwähnte Verhalten der beiden Säuren gegen Essigsäureanhydrid. Letzteres liefert zunächst Monoacetylprodukte, welche unlöslich in Alkalikarbonaten und beständig gegen Wasser und siedenden Alkohol sind. Bei längerer Einwirkung in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat entsteht aus beiden Säuren jedoch dasselbe Diacetylderivat, welches ebenfalls in Alkalikarbonaten unlöslich ist, aus wässerig-alkoholischen Lösungen — selbst bei Zugabe von Soda — unverändert wieder auskrystallisiert und sich nicht mit Hydroxylamin verbindet. Hieraus ist zu schliessen, dass diese soda-unlöslichen Acetylderivate Abkömmlinge der Oxylaktonformen sind. Ein analoges Verhalten zeigen ja gewisse γ- bezw. δ-Aldehyd- und Ketosäuren der fetten und aromatischen Reihe, wie folgende Beispiele [1]) zeigen:

---

[1]) Vergl. u. a. Annal. d. Chem. **236**, 225; **239**, 85: **256**, 314. — Ber. d. deutschen chem. Ges. **29**, 174. — Monatshefte **3**, 337; **13**, 254. — Journ. chem. Soc. **57**, 1071 u. s. w.

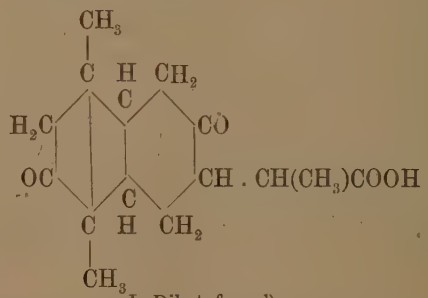


Ketoform Oxylaktonform
der Lävulinsäure

Ketoform Oxylaktonform
einer o-Phenylenkarbonylkarbonsäure.

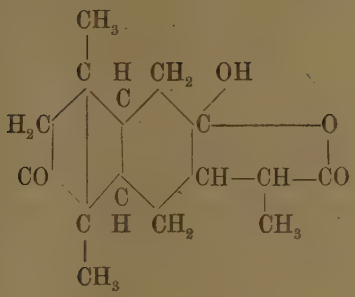
Thatsächlich geben Lävulinsäure, Opiansäure, Phtalaldehydsäure u. s. w. nicht nur Oxime und Anhydride derselben, sondern auch neutrale und gegen Wasser beständige Acetylderivate (durch Substitution des Hydroxylwasserstoffes der Oxylaktonform).

Francesconi stellt diesen Aldehyd- und Ketosäuren die Santonsäuren an die Seite, wenn auch der Fall etwas verwickelter liegt. Letztere haben von der Karboxylgruppe aus gerechnet zwei Karbonyle in γ- und λ-Stellung (mit γ- wird das Karbonyl in Stellung 4, mit λ- dasjenige in Stellung 7 — bezogen auf die Karboxylgruppe — bezeichnet). Mit Rücksicht auf die Existenz von Mono- und Dioximen, von Mono- und Diacetylderivaten, von Laktonen und von Halogenderivaten (siehe weiter unten) werden für die Santonsäuren die folgenden drei tautomeren Formen diskutiert:

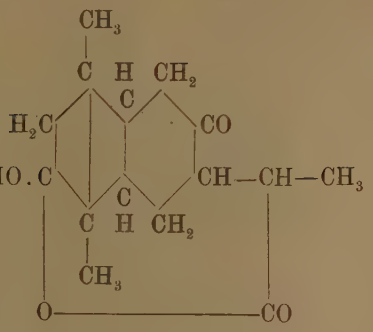


I. Diketoform [1])

[1]) In dieser normalen Form müssen die beiden Karbonyle (γ- bezw. λ-Stellung) verschiedene Reaktionsfähigkeit besitzen: das λ-Karbonyl wird naturgemäss



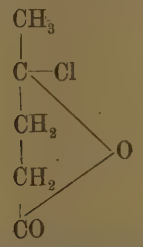
II λ-Keto-γ-oxylaktonform



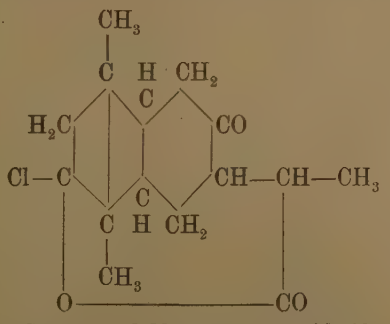
III γ-Keto-λ-oxylaktonform.

Formel I erklärt das Auftreten von Dioximen, Formel II ist anzunehmen beim Erwärmen von Santon- und Metasantonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich unter Wasserabspaltung das entsprechende Lakton, das dem Santonin isomere Metasantonin bildet.

Die Form III soll sich bilden bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Chloriden des Phosphors; von diesen würden sich dann die Acetyl- und die Halogenverbindungen ableiten [1]). Letztere entsprechen der empirischen Formel $C_{15}H_{19}O_4Hlg$ und entstehen in der Wärme aus Santonsäure durch die Halogenverbindungen des Phosphors. Die Chlorverbindungen geben durch Umsetzung mit Alkoholen Ester, mit Acetylchlorid Acetderivate, aus welchen man sie durch Einwirkung von Chlorphosphor wieder erhält; sie sind gegen Wasser relativ beständig und gleichen daher den Chloriden der γ-Ketosäuren, was durch folgende analogen Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt:



Lävulinsäurechlorid
(γ-Chlorvalerolakton)



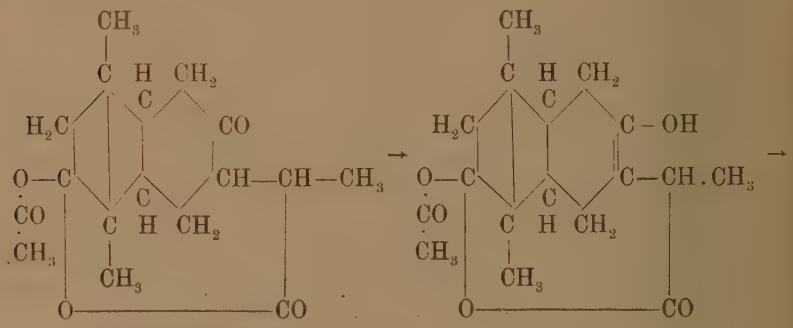
Santon- und Metasantonsäurechlorid.

dieselben Eigenschaften haben, wie ursprünglich im Santonin, also leicht mit Hydroxylamin u. s. w. reagieren.

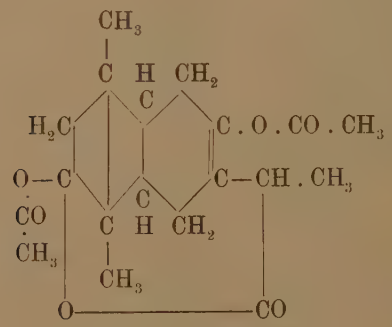
[1]) Ueber die Begründung der γ-λ-Laktonform vergl. S. 330 ff.

Beide Typen verhalten sich wie Chloride von schwach sauren Substanzen.

Was endlich Bildung und Formulierung des oben erwähnten Diacetylderivates betrifft, so ist anzunehmen, dass dasselbe aus der Monoacetylverbindung entsteht, indem das überschüssige Essigsäureanhydrid die noch vorhandene CO-Gruppe mit Hilfe eines benachbarten Methylenwasserstoffatomes in die Enolform: C—OH umwandelt, worauf Acetylierung des Hydroxyls erfolgt:



Monoacetylsantonsäure



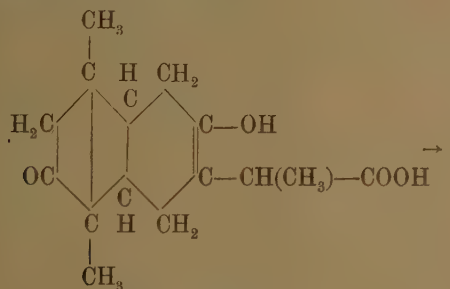
Diacetyl(meta)santonsäure.

Es erübrigt noch mit einigen Worten auf das schon erwähnte Metasantonin einzugehen, dessen Verhalten mit den eben diskutierten Fragen in engem Zusammenhange steht: es ist das Lakton der Santon- bezw. Metasantonsäure und entsteht aus beiden erst durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, gibt aber bei der Verseifung stets Metasantonsäure. Diese ist daher die beständigere der beiden Isomeren und wahrscheinlich diejenige Konfiguration, in welcher sich das Karb-

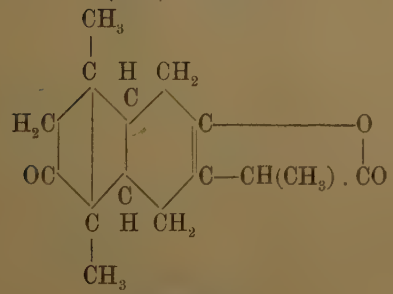
oxyl der Seitenkette in der Nähe des γ-Karbonyls bezw. Hydroxyls befindet (vergl. S. 323).

Metasantonin bildet wie Santonin leicht ein Oxim, unterscheidet sich aber von diesem in folgenden Punkten: 1. Während Santonin durch Einwirkung von Mineralsäuren (Salzsäure) in Desmotroposantonin (siehe oben) verwandelt wird, in welchem der alicyklische Kohlenstoffring in einen aromatischen übergegangen ist, wird Metasantonin durch Säuren nicht verändert (Analogie mit Santon- und Metasantonsäure). 2. Während Santonin durch Zink und Essigsäure in ein Pinakon bezw. Anhydropinakon (Santonon siehe oben) und durch Zinn und Salzsäure oder Jodwasserstoff und Phosphor unter Aufspaltung des Laktonringes in santonige Säure verwandelt wird, lässt sich das Metasantonin — und ebenso Santon- und Metasantonsäure — nicht in analoge Körper überführen, vielmehr verhält es sich unter diesen Bedingungen wie ein ungesättigtes Lakton, weil es unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in ein Dihydrometasantonin übergeht[1]).

Daraus geht hervor, dass das Metasantonin das Lakton der Enolform der Santonsäure sein muss:



(Meta)santonsäure



Metasantonin.

[1]) Santonsäure wird durch Natriumamalgam in Hydrosantonsäure übergeführt.

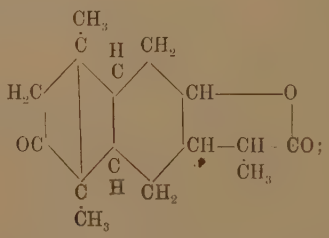
Das Vorhandensein einer verhältnismässig stabilen Doppelbindung steht im besten Einklang mit dem Verhalten des Metasantonins bei der Reduktion. Da das Dihydrometasantonin [1]) ein Oxim bildet, so ist die λ-Karbonylgruppe hierbei intakt geblieben.

Was die Reduktion zu santonigen Säuren im allgemeinen betrifft, so scheint diese Fähigkeit in einem bisher unaufgeklärten Zusammenhange mit der Anwesenheit eines aromatischen Kernes zu stehen, denn sämtliche Desmotroposantonine und ebenso das Hyposantonin [2]) (siehe oben) lassen sich zu analogen Säuren reduzieren. Dass auch das gewöhnliche Santonin sich den genannten Körpern in dieser Beziehung anschliesst, scheint auf die gleichzeitige Umwandlung in die desmotrope Konfiguration zurückzuführen zu sein: thatsächlich ist die d-santonige Säure ein Phenolderivat (vergl. S. 308).

Gemeinschaftlich ist dem Metasantonin und den beiden Santonsäuren sowie ihren Derivaten die Unfähigkeit, den dimethylierten Kern in einen aromatischen umzuwandeln. Auch diese Eigenschaft ist auf Grund der oben diskutierten Konstitutionsformeln der drei Körper verständlich, denn mit der Entfernung der doppelten Bindung zwischen den zwei Kohlenstoffatomen, welche den beiden Kernen gemeinschaftlich sind, ist die Verwandlung des ersteren in einen aromatischen unmöglich geworden. Daher ist auch der Santonaminsäureester so

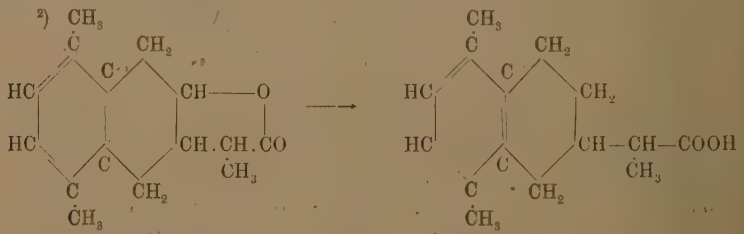
---

[1]) Konstitutionsformel:



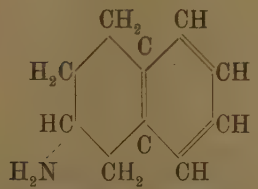
geht bei weiterer Reduktion in der Wärme in ein Pinakon über.

[2])

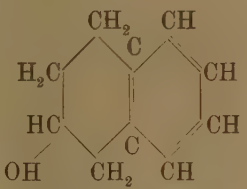


Hyposantonin — hyposantonige Säure.

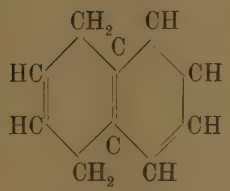
sehr viel beständiger als das Santoninamin; während letzteres spontan Ammoniak verliert, gelingt bei ersterem die Spaltung erst, nachdem man die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt hat: Bildung von Hyposantonsäureester. Dieses Verhalten ist daher analog demjenigen des alicyklischen Tetrahydro-β-naphtylamins [1]), das beständiger ist als das entsprechende Naphtol, welches schon durch Einwirkung von Alkalien in Dihydronaphtalin und Wasser gespalten wird. Die Aehnlichkeit der beiden Vorgänge kommt durch folgendes Schema zum Ausdruck:



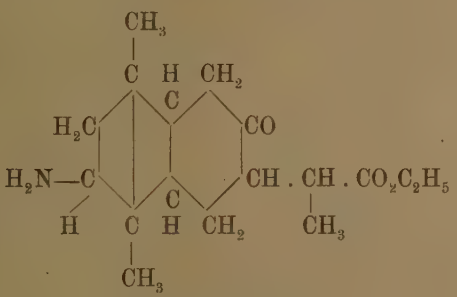
Tetrahydro-β-naphtylamin



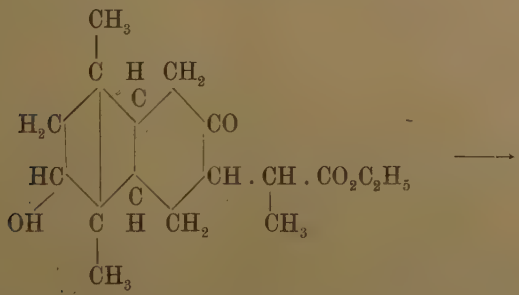
Tetrahydro-β-naphtol



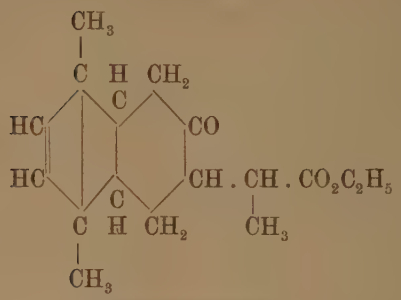
Dihydronaphtalin



Santonaminsäureester

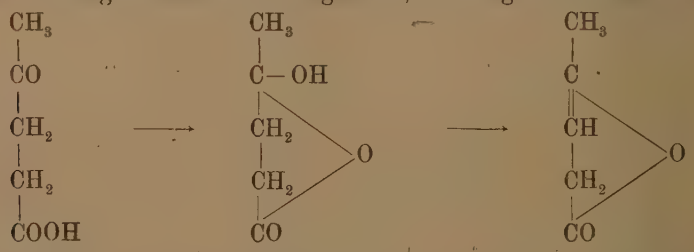


[1]) Vergl. Bamberger, Ber. d. deutschen chem. Ges. **21**, 1119.



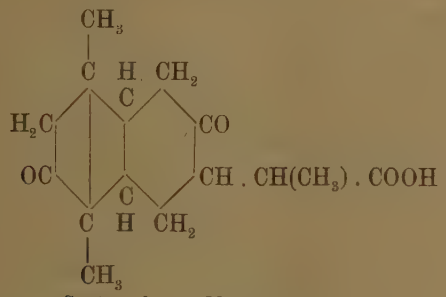
Hyposantonsäureester.

Das verschiedene chemische Verhalten der freien Santonin-, Desmotroposantonin- und Hyposantoninsäuren einerseits, und der Santon- und Metasantonsäuren andererseits erklärt sich ebenfalls aus den oben abgeleiteten Strukturformeln: die drei in erster Linie genannten Körper enthalten sämtlich die sekundäre Alkoholgruppe in dem Komplex: $-H.C(OH)-CH-CH(CH_3).COOH$. Als γ-Oxysäuren gehen sie demgemäss äusserst leicht in das entsprechende Lakton über und bilden keine Ester; sie lassen sich der γ-Oxybutter- oder γ-Oxyvaleriansäure $R.CH.(OH).CH_2.CH_2.COOH$ an die Seite stellen. Die Santon- und Metasantonsäure dagegen, welche den Komplex $-CO.CH.CH(CH_3).COOH$ enthalten, geben Ester nach allen gewöhnlichen Esterifizierungsmethoden und Anhydrisieren sich erst beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zu dem Lakton der Enolform $-C(OH)=C.CH(CH_3).COOH$ (Metasantonin), sie erinnern also an die γ-Ketosäuren der aliphatischen Reihe, welche ein analoges Verhalten zeigen [1]). Die Umwandlung der Santon- und Metasantonsäure in Metasantonin und des letzteren in Metasantonsäure lässt sich demnach in derselben Weise erklären, wie die der Lävulinsäure in α-Angelikalakton und umgekehrt, wie folgendes Schema zeigt:

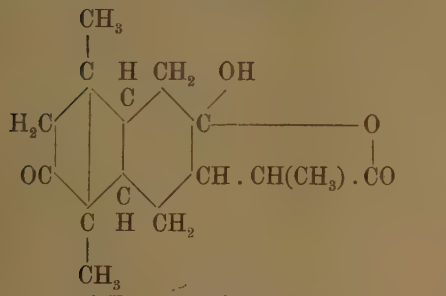


Lävulinsäure — Oxylaktonform — α-Angelikalakton

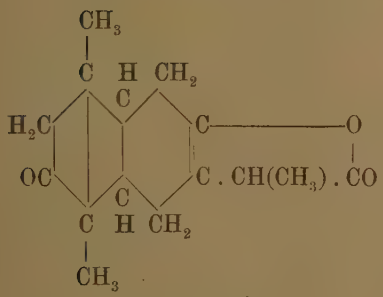
[1]) Vergl. u. a. Annal. d. Chem. **229**, 249, **247**, 103, **288**, 178; Ber. d. deutschen chem. Ges. **15**, 579.



Santon- bezw. Metasantonsäure



λ-Keto-γ-oxylaktonform

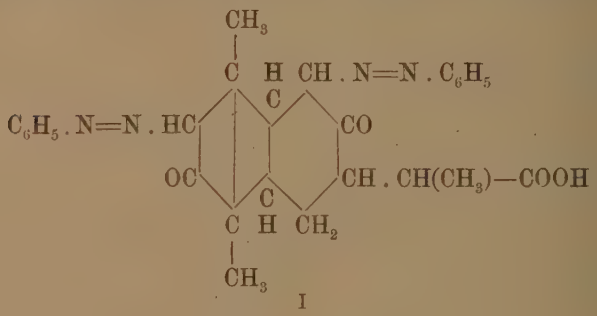


Metasantonin.

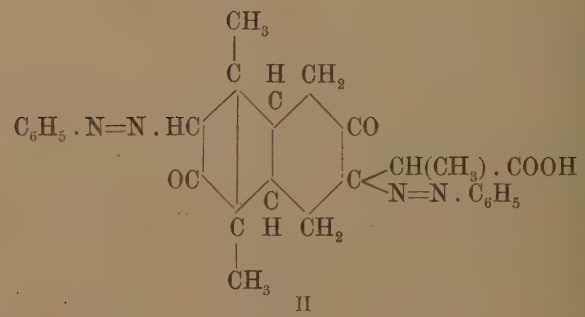
Hier sei erwähnt, dass es bisher nicht gelungen ist, vom Metasantonin aus zu den oben besprochenen Acetylderivaten und Chloriden der Santonsäuren zu gelangen, welche der γ-Keto-λ-oxylaktonform entsprechen sollen, noch auch von diesen zum Metasantonin. Dies müsste aber leicht ausführbar sein, wenn die Acetylverbindungen und Chloride sich von der λ-Keto-γ-oxylaktonform (Metasantonsäure) ableiten würden, da ja auch das Angelikalakton leicht in Chlor bezw. Acetyllävulinsäure übergeht und umgekehrt. Dies ist der hauptsäch-

liche Grund gewesen, die Acetyl- und Chlorsantonsäuren auf die λ-Keto-γ-oxylaktonform (vergl. S. 325) zu beziehen.

Die Diketoformel der Santonsäure würde endlich auch die von E. Wedekind[1]) beobachtete Fähigkeit dieser Säure verständlich machen, wonach durch Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung ein Disazoderivat der empirischen Formel $C_{27}H_{28}O_4N_4$ entsteht. Dieses wäre dann als fettaromatischer Azokörper vom Typus des Benzolazoacetessigesters aufzufassen, in welchen die zweimal vorhandene Gruppe $-CH_2-CO-$ zu zweimaliger Kuppelung Veranlassung gegeben hat; da auch die dem Karbonyl benachbarte Methingruppe reagiert haben kann, so kommen für das Santonsäuredisazobenzol hauptsächlich die folgenden beiden Formelbilder in Betracht:



I



II

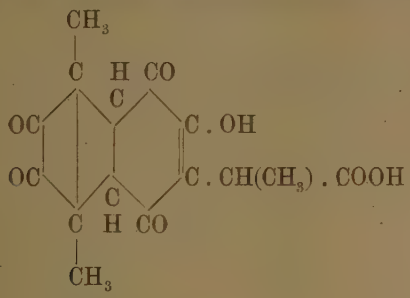
Im Gegensatz hierzu reagiert Santonin nicht mit Diazoniumchloriden, während Desmotroposantonin, wie schon erwähnt (S. 315), beständige echte Azofarbstoffe gibt[2]); letztere lassen sich zu Salzen farbloser Aminosäuren reduzieren, während die Disazosantonsäure bei der Reduktion

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **31**, 1680; **36**, 1395.

[2]) E. Wedekind und O. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1386 ff.

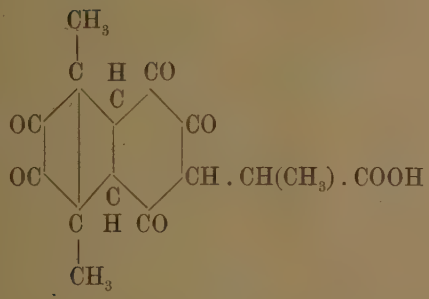
mit Zinnchlorür zunächst das intensiv rotgefärbte Doppelsalz eines Aminoazokörpers liefert.

Zum Schlusse unserer Betrachtungen über die Santonsäuregruppe sei noch eines interessanten Oxydationsproduktes der Santonsäure, der sogenannten Triketosantonsäure $C_{15}H_{14}O_7$ gedacht; dieselbe entsteht beim Eintragen von Brom in eine feuchte Chloroformlösung der Säure neben Tribromsantonin $C_{15}H_{15}O_3Br_3$ [1]). Der Triketosantonsäure (Zersp. 234°, $[\alpha]_D = -458{,}7°$), welche ein Dioxim und ein Dioximanhydrid liefert, wird folgende Konstitutionsformel zugeschrieben:



Enolform der

Pentaketokarbonsäure:



Chromosantonin.

Dieses neue Isomere des Santonins ist erst ganz kürzlich von C. Montemartini [2]) entdeckt worden und beansprucht insofern ein besonderes Interesse, als es der schon lange bekannten Thatsache, dass Santonin im Sonnenlichte gelb gefärbt wird, eine wissenschaftliche Erklärung zu geben verspricht. Als Produkte der Lichtwirkung

[1]) Vergl. Francesconi, Gazz. chim. **29**, II, 181 ff.
[2]) Gaz. chim. **32**, I, 325 ff.

waren bisher nur Photo- und Isophotosantonsäure [1]) bekannt; diese Säuren sind aber nicht Isomere des Santonins, sondern hydrolytische Umwandlungsprodukte, welche sich nur in Anwesenheit von Wasser bezw. von verdünnter Essigsäure bilden. Dass die Gelbfärbung des Santonins am Sonnenlicht eine von diesem Vorgang unabhängige Erscheinung ist, geht schon daraus hervor, dass dieselbe auch bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit in zugeschmolzenen Röhren eintritt [2]).

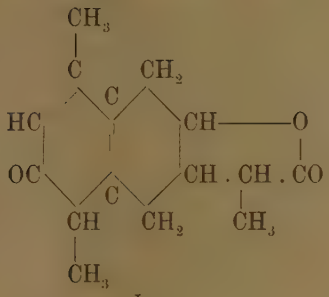
Montemartini hat nunmehr festgestellt, dass Santonin durch Belichtung nicht nur gelb wird, sondern auch eine wesentliche Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften erleidet: es schmilzt z. B. nach 6stündiger Exposition um 5 bis 7°, nach 15 Tagen schon um 15° niedriger, als die unbelichtete Substanz; auch das Drehungsvermögen nimmt nach der Belichtung ab, während die Löslichkeit in Alkohol bei 15° zunimmt. Die Umwandlung erstreckt sich nicht nur auf die Oberfläche, denn es existieren auch gelb gefärbte Abkömmlinge.

Dieses sogenannte Chromosantonin hat dieselbe prozentische Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht, wie das farblose Santonin, in welches sich die gelbe Modifikation und einige ihrer Derivate beim Umkrystallisieren zurückverwandeln. Chromosantonin hat Keton- und Laktonfunktionen, wie das gewöhnliche Santonin; es bildet z. B. ein gelbes Oxim (Schmelzp. 214 bis 216°), dessen Acetylderivat indessen krystallographisch identisch ist mit dem Acetylprodukt des weissen Santonins. Unterschiede zeigen sich bei der Reduktion, welche weit langsamer als beim Santonin verläuft, sowie bei der Oxydation (Permanganat), welche nicht zu Oxalsäure, sondern zu anderen ihrer Natur nach noch unbekannten Produkten führt. Diejenigen Chromosantoninabkömmlinge, welche zwar noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, aber aus ihm unter Veränderung des zu Grunde liegenden Ringgebildes hervorgegangen sind, erwiesen sich identisch mit den entsprechenden Derivaten des Santonins, wie z. B. die santonigen Säuren und die Santonsäuren. Montemartini folgert aus alledem, dass das Chromosantonin sich von dem Santonin nur durch die Stellung der Doppelbindungen unterscheidet nach Art der Isomerie von Santonin- und Säntonsäure und zieht vorläufig die folgenden beiden Möglichkeiten in Betracht:

---

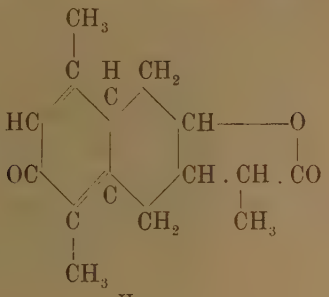
[1]) Die Konstitution dieser beiden Säuren wird weiter unten besprochen werden.

[2]) Unveröffentlichte Beobachtung von E. Wedekind und O. Schmidt.



I

oder



II

Hierzu ist zu bemerken, dass die vorliegende Isomerie zu fein ist, als dass ein derartiger Bindungswechsel als Ursache wahrscheinlich wäre. Der ganze Charakter der bisher beobachteten Erscheinungen legt vielmehr den Gedanken nahe, dass hier ein Grenzfall von Tautomerie und Isomerie vorliegt, der infolge von Erschöpfung anderer Isomeriemöglichkeiten in dem Laktonring gesucht werden könnte [1]). Hierfür spricht u. a. die Beobachtung, dass mit Sprengung des Laktonringes die Isomerie verschwindet, wie in der entsprechenden Santonsäure und santonigen Säure. Ganz abgesehen davon ist die Formel II deswegen auszuschiessen, weil sie die Umlagerung in ein gelbes desmotropes Produkt nicht zu erklären vermag. Weitere Untersuchungen werden jedenfalls über den Charakter dieser eigenartigen Isomerie Aufklärung bringen.

Photo- und Isophotosantonsäure.

Diese beiden Säuren entstehen, wie schon oben erwähnt ist, durch Einwirkung des Lichtes auf Santonin in verdünnt essigsaurer bezw. alkoholischer Lösung (Sestini, 1865); das in alkoholischer Lösung gebildete Produkt wurde Photosantonin genannt und zunächst als Diäthylester der zweibasischen Photosantonsäure betrachtet [2]). Dass thatsächlich diese Reaktion nur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes eintritt, ging daraus hervor, dass Santonin in essigsaurer Lösung im Dunkeln auf 100° erhitzt unverändert blieb. Später (Villavecchia, 1885 [3]) ergab sich dann, dass das sogenannte Photosantonin im Gegensatz zu der anfänglichen Annahme der Monoäthyläther des Photo-

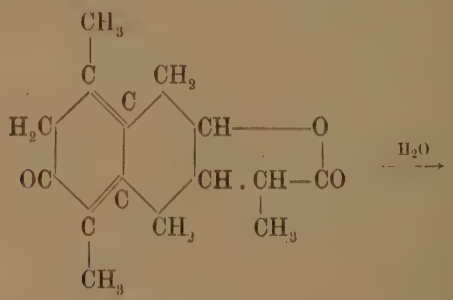
[1]) Ueber eine weitere Möglichkeit vergl. S. 344.

[2]) Gaz. chim. VI, 357; vergl. auch. XII, 82.

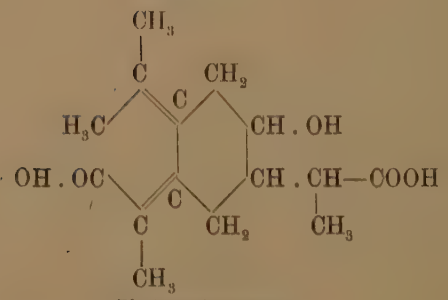
[3]) R. A. L. 1, 721.

santonsäurelaktons ist, und dass das Wasser, das die freie Säure bei 100° verliert, nicht Krystallwasser, sondern Konstitutionswasser ist (Uebergang in das entsprechende Lakton). Gleichzeitig wurde durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Photosantonsäure der Diäthylester der Dehydrophotosantonsäure dargestellt, welche eine Molekel Wasser weniger enthält, als das Ausgangsmaterial. Der Reaktionsmechanismus beim Uebergang von Santonin in Photosantonsäure wurde dahin gedeutet, dass unter der Einwirkung des Lichtes die Elemente des Wassers an der Gruppe $-CH_2-CO-$ fixiert werden, wodurch unter Oeffnung des entsprechenden Ringes eine zweibasische Säure bezw. deren Lakton entsteht.

Cannizzaro und Gucci [1]) erweiterten dann 1892 unsere Kenntnisse über diese merkwürdigen Körper durch eine Arbeit, in der sie die Hydrolyse des Santonins im Sonnenlichte auf Grund der Cannizzaroschen Formel folgendermassen interpretierten:



Santonin

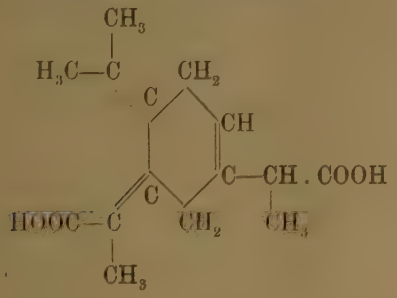


Photosantonsäure.

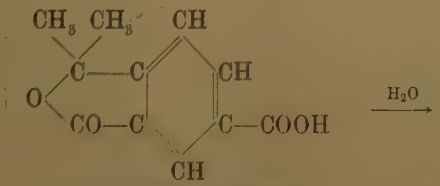
Die Bildung einer zweibasischen Oxysäure ist hiernach verständlich; ob die Verteilung der Bindungen in diesem Formelbilde zutreffend

[1]) R. A. L. 1, II, 149 ff.

war, konnte bei dem damaligen Stande der Untersuchung nicht gesagt werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Photosantonsäure zwei Dehydrophotosantonsäuren (siehe oben) entstehen, eine aktive ($[\alpha]_D = +48{,}3^0$) und eine inaktive; wie bei der Bildung der beiden isomeren Dihydrosantinsäuren (vergl. S. 310) beruht dieser Vorgang auf Wasserabspaltung aus der sekundären Alkoholgruppe. Den Dehydrophotosantonsäuren wurde daher nachstehende Konstitutionsformel zugeschrieben:

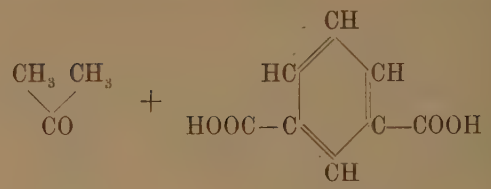


Bei der Destillation der beiden Säuren im Vakuum entstand eine dritte, porzellanartige Modifikation, die inaktiv war. Alle drei Säuren gaben aber bei der Destillation mit Baryt einen Kohlenwasserstoff von der empirischen Formel $C_{13}H_{20}$ (Siedep. 225°) unter zweimaliger Abspaltung von Kohlensäure; derselbe addierte nicht Brom! Dieser Kohlenwasserstoff und ebenso die drei Dehydrophotosantonsäuren lieferten bei der Oxydation mit Bichromat dieselbe einbasische Säure $C_{11}H_{10}O_4$, welche bei der Behandlung mit Jodwasserstoff zwei Wasserstoffatome aufnimmt [1]), und bei der Destillation über Aetzkali in Aceton und Isophtalsäure gespalten wird. Die Säure $C_{10}H_{11}O_4$ wurde demgemäss als Dimethylphtalidkarbonsäure bezeichnet, deren Zerlegung folgendem Schema entspricht:



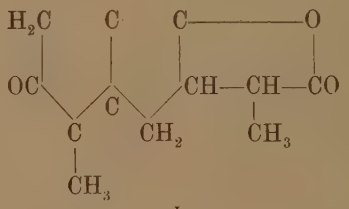
Dimethylphtalidkarbonsäure

[1]) Bildung von Isopropylisophtalsäure, vergl. S. 343.

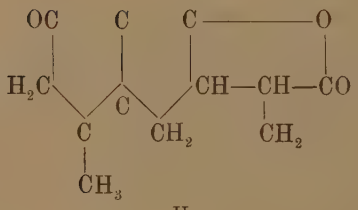


Isophtalsäure.

Der Abbau zu Isophtalsäure ist zugleich eine Ortsbestimmung für die Karbonylgruppe des Santonins, welche offenbar symmetrisch zum Propionsäurerest steht (I), und nicht, wie man früher glaubte, diagonal (II):



I



II

Was endlich die in der Ueberschrift dieses Kapitels genannte Isophotosantonsäure[1]) betrifft, so ist dieselbe ein Nebenprodukt bei der Darstellung der Photosantonsäure; sie ist im Unterschied zur letzteren eine einbasische Oxysäure, welche ein Mono- und ein Diacetylderivat bildet und bei 100° eine Molekel Wasser verliert[2]), wie die gewöhnliche Photosantonsäure. In Ermangelung einer anderen Erklärung griffen Cannizzaro und Fabris zu der Hypothese, dass in der Isophotosantonsäure beide Ringsysteme des Santonins intakt geblieben seien, und dass sich die Elemente des Wassers an die

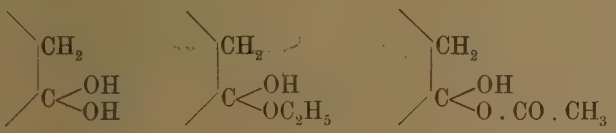
[1]) R. A. L. **1886**, 448.

[2]) Unter Bildung des Laktons.

CO-Gruppe addiert hätten unter Bildung der sonst so unbeständigen Gruppierung $>C<^{OH}_{OH}$.

Vor kurzem haben nun Francesconi und Venditti[1]) das Studium der Photosantonsäuren wieder aufgenommen und haben die vorhandenen Lücken so glücklich ergänzt, dass dieses Kapitel der Santoninchemie nunmehr als völlig aufgeklärt gelten kann.

Ihre Untersuchungen knüpfen an die eben erwähnte Formulierung der Isophotosantonsäure an, die mit Recht als höchst unwahrscheinlich bezeichnet wird. Dagegen gelangt man zu einer auch durch neue Beobachtungen gerechtfertigten Erklärung durch folgende Erwägungen: nachdem feststeht, dass der Uebergang des Santonins in Desmotroposantonin unter dem Einfluss von Mineralsäuren (vergl. S. 314) durch Vermittlung von Additionsprodukten mit der Gruppe $>C<^{X}_{OH}$[2]) (aus $>CO + XH$) vor sich geht, so kann man in wässerigen, alkoholischen oder essigsauren Santoninlösungen die vorübergehende Existenz folgender Atomgruppierungen annehmen:



Dieselben werden dann je nach den Bedingungen unter Sprengung der Kohlenstoffbindung verschieden zerfallen können; z. B.:

Photosantonsäure Photosantonin

Isophotosantonsäure bezw. deren Acetylprodukt[2])

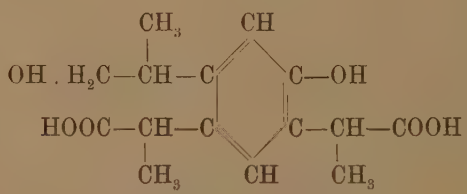
[1]) Gaz. chim. **32**, I, 281 ff.

[2]) Dieses bildet sich in einer Lösung von Santonin in Eisessig.

d. h. es kann entweder ein Wasserstoffatom zur Methylengruppe herübergezogen werden (Bildung einer Karbonsäure), oder eine ganze Hydroxylgruppe (Bildung eines primären Aldehydalkohols, Isophotosantonsäure).

In Wirklichkeit verlaufen beide Vorgänge nebeneinander, wenn auch quantitativ verschieden.

Die Auffassung der Isophotosantonsäure als Aldehydalkohol und einbasische Oxysäure steht mit ihrem Verhalten in bestem Einklang, denn sie liefert ein — allerdings unbeständiges — Diacetylderivat [1]) (Gegenwart zweier Alkoholgruppen), reduziert ammoniakalische Silberlösung, Fehlingsche Lösung u. s. w. und verbindet sich mit Hydroxyamin zu einem Oxim, mit Phenylhydrazin zu einem Hydrazon. Dass das hierdurch nachgewiesene Karbonyl nicht einer Keton-, sondern einer Aldehydgruppe angehört, geht aus dem Verhalten der Isophotosantonsäure bei der Oxydation hervor; hierbei entsteht eine zweibasische Säure $C_{15}H_{20}O_6$, welche keine Karbonylfunktionen mehr hat, sich aber acetylieren lässt. Diese Säure, die sogenannte Dishydrooxyisophotosantonsäure, ist noch aus einem anderen Grunde wichtig: sie charakterisiert sich nämlich durch ihre grosse Beständigkeit und ihr sonstiges Verhalten als echt aromatische Substanz, der die folgende Konstitutionsformel zukommen muss:

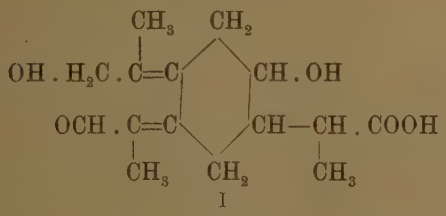


Dishydrooxyisophotosantonsäure.

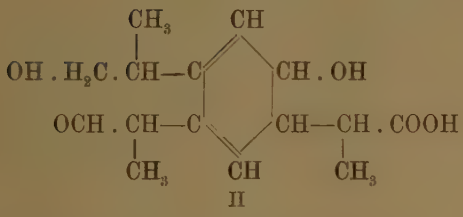
Da kein Grund vorhanden ist, dass die Doppelbindungen erst während des Oxydationsprozesses aus den Seitenketten in den Ring gewandert sind, so wird gefolgert, dass zwei derselben auch schon in dem Ringsystem der Isophotosantonsäure enthalten waren, und dass daher der letzteren nicht die zunächst zu erwartende Formel I, sondern die Formel II zukommt:

---

[1]) Dasselbe geht beim Umkrystallisieren in das Monoacetylderivat des Laktons der Isophotosantonsäure über, da durch die Nachbarschaft des Karboxyls Tendenz zum Laktonringschluss vorhanden ist, welche zur Elimination der betreffenden Acetylgruppe führt; vergl. auch die Anmerkung auf S. 339.

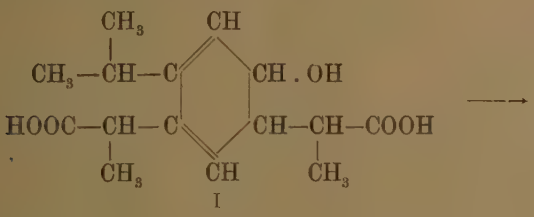


I

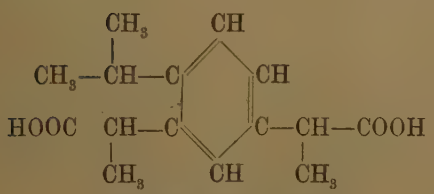


II

Da gleichzeitig mit der Isophotosantonsäure die gewöhnliche Photosantonsäure entsteht, so muss für letztere ebenfalls die Annahme gemacht werden, dass unter der Einwirkung des Lichtes die Doppelbindungen in den Ring wandern, wodurch die auf Seite 336 gegebene Formel folgende Gestalt (I) gewinnen würde:



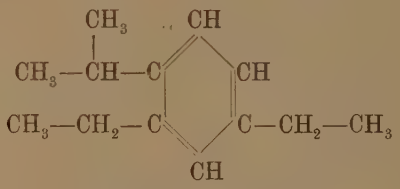
I



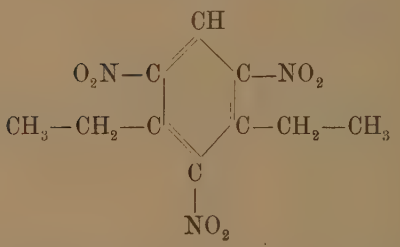
Dehydrophotosantonsäure II.

Danach wäre die Photosantonsäure ein Derivat des Dihydrophenols, das durch Einwirkung von Salzsäure unter Wasserverlust in ein echtes Benzolderivat, Isopropylbenzoldipropionsäure (De-

hydrophotosantonsäure II, vergl. S. 337) übergeht[1]). Die frühere Formel mit Aethylenbindungen in der Seitenkette gibt keine Erklärung für die Umwandlung der Dehydrophotosantonsäuren in einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$, welcher kein Brom addiert. Aus der neuen Formel leitet sich hingegen unter zweimaliger Kohlendioxydabspaltung ungezwungen ein aromatischer Kohlenwasserstoff, das Isopropyldiäthylbenzol ab, dessen Identität durch Ueberführung in das bekannte symmetrische Trinitrodiäthylbenzol[2]) bewiesen wurde:

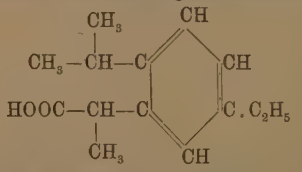


1-Isopropyl-2,4-diäthylbenzol



Bei dieser Reaktion verschwindet allerdings die Isopropylgruppe; der Nachweis der letzteren ist aber schon früher durch Oxydation der Dehydrophotosantonsäuren und des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{20}$ zu Dimethylphtalidkarbonsäure $C_6H_3(COOH)<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CO\end{matrix}>O$ erbracht worden (vergl. S. 337); letztere kann, wie ebenfalls schon erwähnt wurde,

[1]) Durch Abspaltung von je einer Molekel Wasser und Kohlensäure entsteht aus der Photosantonsäure ebenfalls eine aromatische Verbindung die sogen. Pyrophotosantonsäure, welcher folgende Struktur zugeschrieben wird:



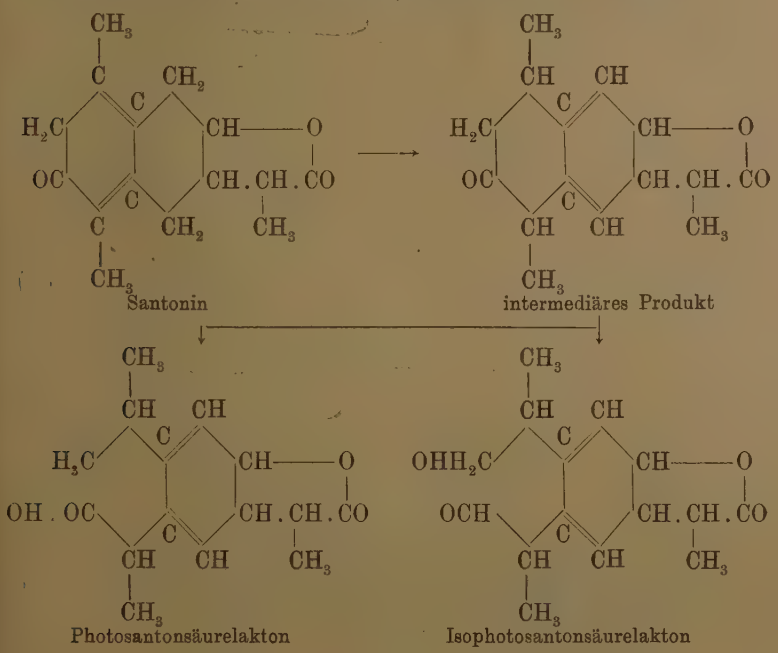
[2]) Vergl. Berichte d. deutschen chem. Ges. **21**, 2830.

in Aceton und Isophtalsäure gespalten werden, und liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor Isopropylisophtalsäure $C_6H_3(C_3H_7)(COOH)_2$.

Die neuen Konstitutionsformeln der Photo- und Isophotosantonsäuren geben also vollständig Rechenschaft über ihr chemisches Verhalten und das ihrer Abbauprodukte; aber auch die optischen Erscheinungen stehen damit in Einklang: während die alicyklischen Photosantonsäuren noch ein ziemlich hohes Drehungsvermögen aufweisen, ist dasjenige der aromatischen Säuren — Dehydrophotosantonsäure und Dihydrooxyisophotosantonsäure — deren molekulare Assymmetrie viel kleiner ist, bereits geringer. Das Isopropyldiäthylbenzol endlich ist in Ermanglung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen inaktiv.

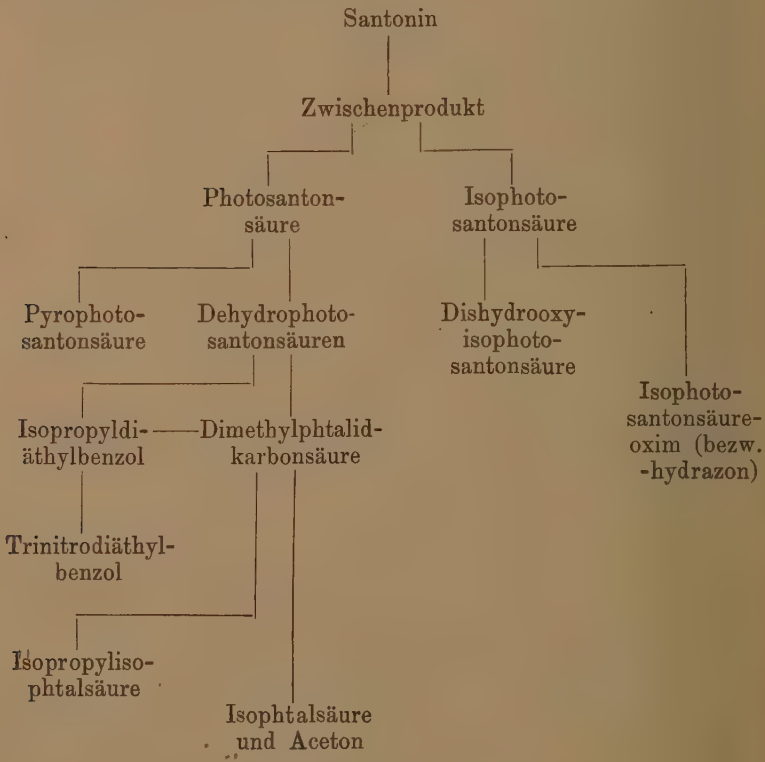
Was schliesslich die Entstehungsweise der beiden Photosantonsäuren aus Santonin anbetrifft, so kann man annehmen, dass unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zunächst die Doppelbindungen aus dem karbonylhaltigen Kern in den benachbarten Ring wandern, worauf der Angriff des Lösungsmittels auf die Gruppe $-CH_2-CO-$ unter Sprengung des Ringes erfolgt.

Den ganzen Prozess veranschaulicht folgendes Schema:



Das hypothetische Zwischenprodukt zu isolieren, ist bisher nicht gelungen; da jedoch die gelbe Farbe, welche die Santoninlösung im Sonnenlichte annimmt, verschwindet, sobald die vollständige Umwandlung in die Photosantonsäuren stattgefunden hat, so ist es möglich, dass diese dem unbekannten primären Körper eigentümlich ist. Vielleicht ist derselbe mit dem oben besprochenen Chromosantonin (vergl. S. 333 u. 334) identisch, dessen Isomerie mit Santonin ja auf Bindungswechsel beruhen soll.

Die genetischen Beziehungen der Photosantonsäuren und ihrer Abbauprodukte sind folgende:



Artemisin.

In neuester Zeit hat ein Pflanzenstoff, welcher neben dem Santonin in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima vorkommt [1]), das Arte-

[1]) Vergl. Chemiker-Zeitung **1898**, 203.

misin, das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen; man kann es etwa den Nebenalkaloiden der Pflanzenbasen an die Seite stellen, denn es wurde aus den Mutterlaugen des Santonins von Merck (1894) isoliert.

Das Artemisin enthält ein Sauerstoffatom mehr als das Santonin, denn es hat die empirische Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$; es bildet farblose Krystalle, die bei 200° schmelzen, sich in 60 Teile siedenden Wassers lösen, und auch in Alkohol leichter löslich sind, als Santonin. Die optische Drehung in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -84{,}3°$. Aus den bisherigen Untersuchungen von Bertolo[1]), Freund und Mai[2]) geht hervor, dass das Artemisin, wie das Santonin einen Laktonring und eine Ketogruppe enthält, denn es wird durch Alkalien zu Salzen der einbasischen Artemisinsäure $C_{14}H_{19}O_3 . COOH$ aufgespalten und verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem krystallisierten Oxim; aus dem Silbersalz der Artemisinsäure wurde ein Methylester erhalten. Bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom liefert das Artemisin einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}$ (Siedep. 264°), der mit dem aus Santonin darstellbaren Dimethylnaphtalin nicht identisch ist. Neuerdings ist auch die Reduktion des Artemisins in einen Körper von der empirischen Formel des Santonins $C_{15}H_{18}O_3$ gelungen[3]); danach erscheint ersteres als ein Oxydihydrosantonin. Ueber die Beziehungen dieser offenbar eng verwandten Bitterstoffe werden weitere Untersuchungen jedenfalls bald Aufklärung bringen.

Der augenblickliche Stand der Forschungen in der Santoningruppe lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Konstitution des natürlichen Santonins ist bis auf zwei Punkte aufgeklärt: es erübrigt nämlich noch, die Stellung des Laktonringes zu ermitteln (vergl. S. 308) und ferner die Verteilung der Bindungen in einer dem Verhalten des Santonins vollkommen entsprechenden Weise darzustellen (vergl. S. 308). Die Parabindungsformel muss mit Rücksicht auf die Konstitution der Photosantonsäuren definitiv verlassen werden.

---

[1]) R. A. L. [5] **10**, II, 111 ff.

[2]) Berichte d. deutschen chem. Ges. **34**, 3717 ff.; vergl. auch P. Horst Chemiker-Zeitung **1902**, 203.

[3]) Dieser santoninähnliche Stoff ist offenbar ein Desmotroposantonin, denn er schmilzt bei 269—70°, gibt ein Acetylderivat und spaltet in der Alkalischmelze Dimethyl-β-naphtol ab. Das Artemisin würde danach die Ketogruppe in derselben Stellung, wie das Santonin enthalten; vergl. P. Bertolo, R. A. L. [5], **11**, I, 486.

2. Die Konstitution des Desmotroposantonins [1]) und seiner Derivate kann als sicher gestellt betrachtet werden, ebenso diejenigen der Photosantonsäuren, des Hyposantonins und einiger anderer Abbauprodukte.

3. Die grösste Unsicherheit herrscht noch in der Santonsäuregruppe, denn nachdem der Parabindungsformel — abgesehen von ihrer prinzipiellen Unwahrscheinlichkeit — der Boden entzogen ist, können über die Natur der Oxydationsprodukte der Santonsäure (Santorsäuren) und namentlich über das denselben zu Grunde liegende Ringgebilde, das auch in der Santonsäure enthalten sein muss, nur Vermutungen ausgesprochen werden. Es muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass die vielfachen Analogien der Santoninstoffe mit dem Kampfer bezw. den Terpenen [2]) auch darin ihren Ausdruck finden, dass eine Klasse der ersteren in dem einen Benzolkern ein Brückenkohlenstoffatom enthalten: statt der Gruppierung $CH_3 - \overset{|}{\underset{|}{C}} - CH_2$, welche im Kampfer eine Rolle spielt, würde in der Santonsäurereihe die analoge Gruppe $CH_3 - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COOH$ einzutreten haben [3]). Santonsäure und Metasantonsäure sind offenbar stereoisomer und durch Bindungswechsel aus dem Santonin entstanden; über die Natur der sonstigen vielen Santonsäurederivate, wie Santonid, Parasantonsäure u. s. w. wissen wir zur Zeit überhaupt nichts.

4. Die Konstitution des Chromosantonins und des Artemisins ist noch unbekannt.

Zur Erleichterung der Uebersicht über die Beziehungen der zahlreichen Santoninabkömmlinge [4]) diene folgender Stammbaum, dem ein Schema der entsprechenden Abbauprodukte angehängt ist:

---

[1]) Die Stellung des Laktonringes ist natürlich auch hier unbekannt.

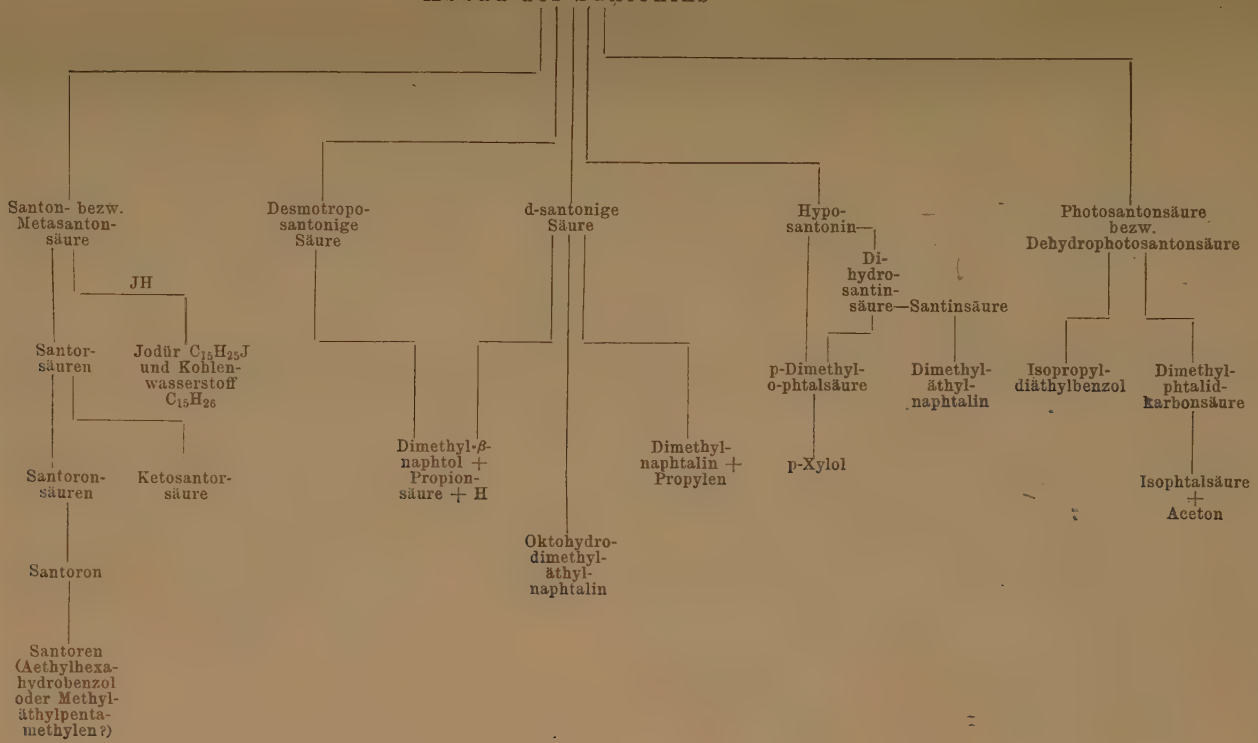
[2]) Bitterstoffe (Santonin und Artemisin) und Terpene (Cinen und Cineol) finden sich zusammen in der Pflanze.

[3]) Hier werden synthetische Versuche die Entscheidung zu bringen haben.

[4]) Die Santoninmolekel, wie diejenige vieler anderer natürlicher Stoffe befindet sich offenbar in einem labilen Gleichgewicht und hat daher stets das Bestreben in beständigere Konfigurationen überzugehen; dies ist die Ursache der Umwandlung in zahlreiche neue Formen unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien.

Santonin bezw. Santoninsäure
Sonnenlicht
Hydrolyse
ohne H_2O
Photo- und Isophotosantonsäure, weitere Abkömmlinge vergl. S. 344
Chromosantonin
HCl
Chromodesmotroposantonin
$OHNH_2$
Santoninoxim
H
Santoninamin
$-NH_3$
Hyposantonin
HCl
Dihydrosantinsäure
J
Santinsäure (Dimethylnaphtylpropionsäure)
Zn + Essigsäure
Santonon
HCl
Bis-dihydrosantinsäure
Hyposantonige Säure
H
KOH + $SnCl_2$
d-santonige Säure
i-santonige Säure
aus i-Desmotroposantonin
H_2SO_4
HCl
d- und l Desmotroposantonin
Desmotroposantonige Säure
KOH
Isodesmotroposantonin
H
l-santonige Säure
$Ba(OH)_2$
Santonsäureoxim
Santoninsäure
Hyposantonsäure
Destill. i. V.
H_2SO_4
Metasantonsäure
H_2SO_4
Metasantonin
H
Dihydrometasantonin
Hydrosantonsäure
Na-Amalgam
Santonsäure
JH + P
α- u. β-Metasantonin
JH + P
Eisessig
Br
260°
Paramid
NaOH
Parasantonsäure
KOH
180°
Santonid
Isosantonsäure
HCl
Triketosantonsäure

Abbau des Santonins



Chemische Verwandtschaftslehre.

(Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.)

Von

Dr. W. Herz,
Privatdozent der Chemie an der Universität Breslau.

Das Bestreben, von dem Mechanismus chemischer Reaktionen Kenntnis zu erhalten, reicht bis tief in die Geschichte unserer Wissenschaft hinab. Dem jeweiligen Stande der Kenntnisse entsprechend sind die verschiedensten einfachsten oder kompliziertesten Vorstellungen zu Erklärungsversuchen herangezogen worden, aber alle sind ohne dauernden Einfluss auf die Entwickelung chemischer Kenntnisse geblieben, bis die erste wichtige Theorie einer Beschreibung der Wirkungsweise chemischer Kräfte 1775 von T. Bergmann aufgestellt wurde. Derselbe nahm an, dass chemisch reagierende Stoffe sich wie mechanische Massen verhalten, die von zwei entgegengesetzt gerichteten Kräften angegriffen werden, und der grösseren von diesen beiden Kräften gemäss verläuft der Vorgang. Diese „chemischen Kräfte" sind nach ihm nur durch die Natur der Stoffe und die Temperatur bestimmt, bleiben also so lange in Wirksamkeit, als noch etwas von den umwandlungsfähigen Stoffen vorhanden ist, d. h. die Reaktionen müssen vollständig bis zu Ende verlaufen. Diese Anschauung lässt die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe völlig unberücksichtigt und musste aufgegeben werden, sobald ein solcher Einfluss nachweisbar wurde. Zum ersten Male wurde dieser Gesichtspunkt 1777 von C. F. Wenzel betont, der die chemische Verwandtschaft der Säuren zu den Metallen messen wollte, und zu diesem Zwecke Metallstücke von gleicher Oberfläche dem Angriff von Säuren aussetzte gemäss der Ueberlegung, dass die in bestimmter Zeit aufgelösten Metallmengen den Oberflächen proportional sind. Ueber die Wirkung der Säuren sagt er: „Wenn ein Saueres in einer Stunde eine Drachma von Kupfer oder

Zink auflöst, so braucht ein halb so starkes Saueres zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärmen in allen diesen Fällen einander gleich bleiben." Zu ähnlichen Anschauungen gelangte unabhängig von ihm 1801 C. L. Berthollet, welcher die Anschauung aussprach, dass der Verlauf einer chemischen Reaktion nicht nur durch die Art der Stoffe und die Temperatur bedingt ist, sondern auch durch die im Reaktionsgebiet vorhandene Menge eines jeden beteiligten Stoffes. Während der glänzenden Entwickelung der Experimentalchemie im 19. Jahrhundert wurden aber diese Ueberlegungen über die Art des Zustandekommens chemischer Reaktionen beinahe völlig vergessen und nur vorübergehend und von den Zeitgenossen fast gänzlich unbeachtet von Wilhelmy, Vernon Harcourt und Esson wieder ausgesprochen. Die grosse allgemeine Bedeutung dieser Vorstellungen für die Naturwissenschaft erkannt zu haben, ist das Verdienst von Guldberg und Waage, die in ihrer grundlegenden Schrift „Etude sur les affinités chimiques"[1]) die Lehre von der chemischen Massenwirkung[2]) in konsequenter Weise experimentell und theoretisch zur Durchführung brachten.

Als Grundlage der gesamten Erscheinungen der chemischen Mechanik ist das Gesetz anzusehen, dass die chemische Wirkung der „aktiven Masse" eines Stoffes proportional ist, wobei unter „aktiver Masse" die in der Volumeneinheit enthaltene Menge eines Stoffes, d. h. seine Konzentration verstanden wird.

Die Vorstellung, dass die Wirksamkeit der Konzentration der reagierenden Stoffe proportional ist, führt sofort zu der Anschauung, dass keine chemische Umsetzung völlig bis zu Ende verlaufen kann, sondern dass jede Reaktion nur bis zu einem bestimmten Punkte fortschreitet. Dadurch[3]) nämlich, dass die aufeinander wirkenden Stoffe infolge dieser Wirksamkeit verschwinden und die Reaktionsprodukte sich anhäufen, entsteht eine Ursache, welche eben diesen Vorgang behindert und schliesslich zum Stillstand bringt. Denn die entstandenen Stoffe haben in dem Masse, in dem sie sich bilden, immer mehr die Neigung, die Ausgangsstoffe wieder zurückzubilden, und es tritt

---

[1]) Deutsch von R. Abegg in Ostwalds Klassikern. S. a. Guldberg und Waage, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 69.

[2]) Vor einiger Zeit ist von S. Arrhenius (Zeitschr. physik. Chem. **28**, 317) versucht worden, das Massenwirkungsgesetz durch ein analoges Druckwirkungsgesetz zu ersetzen, da eine strenge Proportionalität zwichen Reaktionsgeschwindigkeit und osmotischem Druck besteht.

[3]) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie III. Aufl. 290.

schliesslich ein Zustand ein, wo die in jedem Augenblick umgewandelte Menge der Ausgangsmaterialien gleich der zurückgebildeten Menge der Reaktionsprodukte ist. Dieser Zustand entspricht einem dynamischen Gleichgewicht, das den Namen des chemischen Gleichgewichtes führt. Dass trotzdem viele Reaktionen innerhalb der Grenzen der Messbarkeit vollständig verlaufen (Reaktionen der quantitativen Analyse), lässt sich meist darauf zurückführen, dass die Anhäufung der Reaktionsprodukte irgendwie verhindert wird. Ist z. B. eines derselben gasförmig, so wird es entweichen und keinen Einfluss mehr ausüben; ist es unter den gegebenen Umständen unlöslich, so wird es sich ausscheiden und sich gleichfalls der weiteren Wirkung entziehen. Diese letzteren Reaktionen stehen aber in keinem strengen Gegensatze zu den ersteren, da auch hier theoretisch Gleichgewichte gebildet werden, indem die ausgeschiedenen Stoffe etwas — wenn auch vielleicht ungeheuer wenig — löslich sind, und der — allerdings sehr kleinen — Konzentration ihrer gesättigten Lösung entsprechend ein Gleichgewichtszustand sich einstellen muss.

Der scheinbare Gegensatz in den ersten und letzteren Fällen wird dadurch bedingt, dass bei den zuerst erwähnten Reaktionsvorgängen die Gesamtheit der vorhandenen Stoffe in allen seinen Teilen physikalisch und chemisch gleichartig (homogen) bleibt, während bei den quantitativen Umsetzungen das System der reagierenden Körper inhomogen (oder heterogen) wird. Die einfachen chemischen Gleichgewichte werden sich am besten in homogenen Systemen darthun lassen, und von diesen soll auch hier zunächst die Rede sein.

Das erste berühmte Beispiel für die chemischen Gleichgewichte wurde von Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) untersucht bei der Esterbildung; die Reaktion

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

verläuft nicht vollständig in der Richtung von links nach rechts, so dass zuletzt nur Ester und Wasser und kein Alkohol und keine Säure mehr vorhanden sind, sondern nachdem die Vereinigung von Säure und Alkohol einige Zeit lang vor sich gegangen ist, kehrt sich der Vorgang um, und der Ester bildet mit Wasser wieder Säure und Alkohol. Wenn die Geschwindigkeiten dieser beiden entgegengesetzt wirkenden Reaktionsvorgänge gleich gross geworden sind, ist das chemische Gleichgewicht erreicht. Bringt man z. B. 1 Mol Essig-

[1]) Ann. chim. phys. **65**, 385, **66**, 5, und **68**, 225.

säure und 1 Mol Alkohol zusammen, so ist die Gleichgewichtslage gebildet, wenn in der Flüssigkeit

$^1/_3$ Mol Alkohol + $^1/_3$ Mol Säure + $^2/_3$ Mol Ester + $^2/_3$ Mol Wasser

vorhanden sind. Eine Folge dieser Gleichgewichtsbildung ist es auch, dass sich schliesslich derselbe Zustand einstellen muss, ob man nun Alkohol und Säure oder Ester und Wasser zusammenbringt. — Ein Vorgang, der im Sinne der Reaktionsgleichung nach beiden Richtungen hin verlaufen kann, heisst umkehrbar.

Um die Gesetzmässigkeiten bei der Bildung chemischer Gleichgewichte näher kennen zu lernen, seien die nachfolgenden molekularkinetischen Betrachtungen angestellt. Ein Vorgang wie der der eben besprochenen Esterbildung kann in der allgemeinen Form

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2$$

zum Ausdruck gebracht werden, wobei A_1, A_2, B_1, B_2 die Stoffe bedeuten und die beiden Pfeilstriche angeben sollen, dass die Reaktion umkehrbar ist. Eine Reaktion, in der beliebig viele Stoffe zusammenwirken, kann dann durch die allgemeine Form

$$A_1 + A_2 + A_3 + \ldots \rightleftarrows B_1 + B_2 + B_3 + \ldots$$

bezeichnet werden. Damit der dieser Gleichung auf der linken Seite entsprechende Vorgang verlaufen kann, ist es notwendig, dass Molekeln der zur Reaktion erforderlichen Stoffe (A_1, A_2, A_3 u. s. w.) in einem Punkte zusammentreffen. Die Wahrscheinlichkeit dieses Zusammentreffens wird direkt proportional den Konzentrationen sein, die für die Stoffe mit den entsprechenden kleinen Buchstaben des lateinischen Alphabets bezeichnet werden sollen (a_1, a_2, a_3 u. s. w.). Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes wird nun ausser von dieser Wahrscheinlichkeit bestimmt sein durch einen Faktor, der von äusseren Bedingungen (z. B. Temperatur oder Belichtung) abhängig ist und durch k ausgedrückt werden soll. Dieser Faktor ist natürlich für eine bestimmte Reaktion unter denselben äusseren Bedingungen immer von gleicher Grösse:

$$v = k\, a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \ldots$$

Dieselben Ueberlegungen müssen nun auch für die auf der rechten Seite stehenden Stoffe angestellt werden und führen dann zu der Beziehung

$$v_1 = k_1\, b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \ldots,$$

worin b_1, b_2, b_3 ... die Konzentrationen der Stoffe B_1, B_2, B_3 ... vorstellen.

Im Falle das chemische Gleichgewicht erreicht ist, wird

$$v = v_1$$

oder

$$k a_1 . a_2 . a_3 \ldots = k_1 b_1 . b_2 . b_3 \ldots$$

Daraus folgt

$$\frac{a_1 . a_2 . a_3 \ldots}{b_1 . b_2 . b_3 \ldots} = \frac{k_1}{k} = C,$$

d. h. gleich einer bestimmten (konstanten) Zahl, da ja C der Quotient zweier konstanter Faktoren ist.

Wenn die allgemeine Gleichung nach der Form

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 \ldots = m_1 B_1 + m_2 B_2 + m_3 B_3 \ldots$$

gebaut ist, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass n_1 Molekeln A_1, n_2 Molekeln A_2 u. s. w. zusammentreffen, den entsprechenden Potenzen der Konzentrationen ($a_1^{n_1}$, $a_2^{n_2}$ ...) proportional sich verhalten, und die Gleichungen gehen dann in die Form über

$$v = k a_1^{n_1} . a_2^{n_2} . a_3^{n_3} \ldots \text{ und}$$
$$v_1 = k_1 b_1^{m_1} . b_2^{m_2} . b_3^{m_3} \ldots,$$

woraus die Konstante des Massenwirkungsgesetzes zu

$$\frac{a_1^{n_1} . a_2^{n_2} . a_3^{n_3} \ldots}{b_1^{m_1} . b_2^{m_2} . b_3^{m_3} \ldots} = C$$

berechnet wird [1]).

Diese Konstante C ist natürlich von denselben äusseren Bedingungen abhängig, welche auch die Faktoren k und k_1 beeinflussen, z. B. von Temperatur oder Licht. Das Gesetz, nach dem die Veränderungen der Gleichgewichtskonstanten erfolgen, kann man nach Le Chatelier [2]) entsprechend dem allgemeinen Naturgesetze vom kleinsten Zwange folgendermassen aussprechen: Jede Aenderung eines der Faktoren des Gleichgewichts erzeugt eine Umwandlung des Systems nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Aenderung im entgegengesetzten Sinne erfährt als dem der ursprünglichen Aenderung. Wird z. B. ein chemisches System bei konstant gehaltenem

[1]) Eine strengere Ableitung, wie die hier entwickelte, kann auf Grund der Thermodynamik gegeben werden durch Berechnung der maximalsten Arbeit, die eine isotherm und reversibel geleitete Reaktion ergeben kann.

[2]) Équilibres 210, zitiert nach Nernst, Theoretische Chemie II. Aufl. 611.

Volumen erwärmt, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Richtung hin statt, nach welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Soll die praktische Bedeutung der hier erörterten Beziehungen durch einzelne Beispiele belegt werden, so wird es notwendig sein, die Systeme in den verschiedenen Aggregatszuständen der Reihe nach zu betrachten. Der geringen Reaktionsfähigkeit fester Stoffe entsprechend wird sich über die Gleichgewichtsbildungen im festen Aggregatszustande nur wenig sagen lassen; dagegen liegt bei dem gasförmigen, dem flüssigen und dem gelösten Zustande ein zahlreiches Thatsachenmaterial als Beleg vor.

Besonders der gasförmige Aggregatszustand ist für die Betrachtung der Gleichgewichtszustände geeignet, weil alle Gase sich vollständig miteinander mischen und homogene Systeme ergeben. Zu den am besten untersuchten Gasreaktionen, welche die Gesetzmässigkeiten der chemischen Massenwirkung zeigen, gehört die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ.$$

Bei den Gasen werden die Konzentrationen nach der Avogadroschen Regel durch die Drucke gemessen, und wenn der Druck des Wasserstoffs mit p_1, der des Jods mit p_2 und der des Reaktionsproduktes mit p bezeichnet wird, so muss

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{p^2} = C$$

sein. Diese Gleichung in Worten ausgedrückt bedeutet: Wasserstoff und Jod reagieren miteinander nicht bis zum völligen Verbrauch, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand, in dem Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff nebeneinander bestehen und die Konzentrationen in der Form $\frac{p_1 \cdot p_2}{p^2}$ stets den gleichen Wert darstellen. Eine weitere sofort sich ergebende Folgerung ist es, dass das Gleichgewicht nicht durch Variation des Druckes verändert wird. Setzen wir das Gleichgewichtssystem einem anderen Drucke aus, z. B. durch Kompression oder Ausdehnung, so wird nach dem Boyleschen Gesetze der Druck bei allen Gasen in gleicher Weise vermehrt oder vermindert. Nimmt der Druck des Wasserstoffs den Wert $n p_1$ an, so werden die anderen Druckwerte $n p_2$ und $n p$, so dass die Gleichung die Form

$$\frac{n p_1 \cdot n p_2}{n^2 \cdot p^2} = C$$

erhält, wo durch Kürzung von n derselbe Ausdruck wie vorher erscheint. Die Richtigkeit der Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes wurde für diesen Fall von Hautefeuille[1]), Lemoine[2]) und besonders von Bodenstein[3]) nachgewiesen.

Auf eine andere, besonders technisch interessante Anwendung der Lehre vom chemischen Gleichgewichte auf Gasreaktionen hat O. Sackur[4]) bei der Darstellung von Schwefelsäure nach dem Platinkontaktverfahren hingewiesen. Cl. Winkler hatte 1875 die Meinung ausgesprochen, dass die Oxydation von SO_2 zu SO_3 dann am besten vor sich gehen müsste, wenn auf 2 Volumina SO_2 1 Volumen O_2 käme, entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3.$$

Diese Anschauung führte aber zu keinen praktischen Ergebnissen, und sie ist in der That auch unrichtig, wie die folgende Ueberlegung lehrt. Die Umsetzungsgleichung drückt nach dem Massenwirkungsgesetze aus, dass, wenn die Konzentrationen der Stoffe der Reihe nach mit p_1, p_2 und p_3 bezeichnet werden, sein muss

$$\frac{{p_1}^2 \cdot p_2}{{p_3}^2} = C.$$

Daraus ergibt sich, dass die Ausbeute an SO_3, d. h. das Verhältnis von gebildetem SO_3 zu SO_2 sein muss

$$\frac{p_3}{p_1} = \sqrt{\frac{p_2}{C}}.$$

Die Ausbeute wird also um so ergiebiger sein, je grösser die Sauerstoffkonzentration ist, eine einfache Folgerung des Massenwirkungsgesetzes, welche die Technik erst nach grossen und langen Experimenten aufgefunden hat[5]).

Unter den weiteren hierher gehörigen Gasreaktionen fällt besonders eine Reihe von solchen auf, bei denen eine Molekelgattung in mehrere zerfällt nach dem Schema

$$A \rightleftarrows n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \ldots$$

---

[1]) Compt. rend. **64**, 618.
[2]) Ann. chim. phys. [5] **12**, 145.
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 1 ff.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 77.
[5]) Siehe die glänzenden Experimentalstudien von Knietsch, Ber. **34**, 4069.

Wir nennen solche Reaktionen Dissociationen und erhalten für sie die allgemeine Form des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot p_3^{n_3} \cdots}{p} = C,$$

wo C die Dissociationskonstante genannt wird. Wir können bei verschiedenen Zersetzungen einen Zerfall der komplizierten Molekeln entweder in gleiche oder in ungleiche Teilmolekeln beobachten. In die erstere Gruppe gehört die Dissociation des Stickstoffdioxydes

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2,$$

in die letztere die Dissociation des Phosphorpentachlorides:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2.$$

Auch Elemente können dissociieren, was besonders vom Jod

$$J_2 \rightleftarrows 2\,J$$

und vom Schwefel

$$S_8 \rightleftarrows 4\,S_2$$

bekannt ist.

Die Gleichgewichte durch Dissociation sind leicht durch die Bestimmung der Dampfdichte zu studieren, da einem Zerfall grösserer Molekeln in einfachere eine Abnahme der Dampfdichte entspricht, und der Wert der Dissociationskonstanten leicht aus folgenden Ueberlegungen hervorgeht: Wenn die theoretische Dampfdichte der undissociierten Molekeln gleich δ berechnet ist, und die gefundene Dampfdichte des im Dissociationszustande befindlichen Gases gleich Δ bestimmt wird, so ergibt sich der Bruchteil der zerfallenen Molekeln oder der Dissociationsgrad α aus dem Verhältnis von δ und Δ. Ist in dem undissociierten Gase die Anzahl der Molekeln g, so ist bei dem Dissociationsgrade α die Menge des dissociierten Gases $g\,\alpha$ und die des nicht zerfallenen $g - g\,\alpha$ oder $g\,(1 - \alpha)$. Dissociiert (wie beim Stickstoffdioxyd) jede Molekel in 2 Teile, so ist die Gesamtzahl der Teile geworden gleich

$$2\,\alpha\,g + g - g\,\alpha = \alpha\,g + g = g\,(1 + \alpha).$$

Im undissociierten Zustande war die Anzahl der Molekeln g, bei dem Dissociationsgrade α gleich $g\,(1 + \alpha)$; diesen beiden Werten entsprechen die Dichte des dissociierten und des nicht dissociierten Dampfes, also

$$\frac{g\,(1 + \alpha)}{g} = \frac{\delta}{\Delta},$$

oder, da sich g kürzen lässt

$$\alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}.$$

Der gemessene Dampfdruck des dissociierten Gases ist nach dem Daltonschen Gesetze gleich dem Partialdampfdruck der undissociierten Molekeln plus dem der Dissociationsprodukte, oder

$$P = p + p_1,$$

wenn P den Gesamtdruck, p und p_1 die Partialdrucke bezeichnen. Der Druck p wird denjenigen Bruchteil des Gesamtdruckes darstellen, welcher der Menge der nicht dissociierten Molekeln im Verhältnis zu der gesamten Molekelzahl entspricht, also

$$p = P \frac{g\,(1-\alpha)}{g\,(1+\alpha)},$$

und ebenso findet man für den Partialdruck der dissociierten Molekeln

$$p_1 = P \frac{2\,\alpha\,g}{g\,(1+\alpha)}.$$

Wird für α der oben aus den Dampfdichten bestimmte Wert eingesetzt, so wird

$$p = P\left(2\frac{\Delta}{\delta} - 1\right),$$

$$p_1 = 2P\left(1 - \frac{\Delta}{\delta}\right).$$

Für einen der Dissociation des Stickstoffdioxydes entsprechenden Gleichgewichtszustand fordert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{{p_1}^2}{p} = C,$$

woraus sich durch Einsetzen der Werte für p und p_1 die Dissociationskonstante

$$C = \frac{4\,(\delta - \Delta)^2\,P}{(2\,\Delta - \delta)\,\delta}$$

ergibt. Die Dissociation des Stickstoffdioxydes wurde von E. und L. Natanson[1]) bestimmt und die Richtigkeit aller dieser Folgerungen

[1]) Wied. Ann. **24**, 454 und **27**, 606. Siehe auch Schreber, Zeitschr. phys. Chem. **24**, 651.

nachgewiesen, ebenso wie auch die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers von Friedel[1])

$$(CH_3)_2OHCl \rightleftarrows HCl + (CH_3)_2O$$

diesen allgemeinen Gesetzen folgt.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich weiterhin, dass der Dissociationszustand durch Zusatz indifferenter Gase nicht verändert wird, dass dagegen eine Veränderung stattfindet, wenn man eines der Reaktionsgase in dem System vermehrt oder vermindert. Führt man z. B. zu dem System

$$\underset{(p)}{PCl_5} \rightleftarrows \underset{(p_1)}{PCl_3} + \underset{(p_2)}{Cl_2}$$

Chlorgas, so wird die Konzentration dieser Komponente vermehrt, und da

$$p_2 \cdot p_1 = C\,p$$

sein muss, so entspricht einer Zunahme von p_2 auch eine Vermehrung von p, d. h. dem undissociierten Bestandteile, mit anderen Worten unter diesen Umständen geht die Dissociation zurück.

Aehnlich stellen sich die Verhältnisse auch bei homogenen flüssigen Systemen dar. Das anfangs erwähnte von Berthelot und Péan de St. Gilles untersuchte Beispiel der Esterbildung kann in folgender Weise zur experimentellen Prüfung der eben besprochenen Gesetzmässigkeiten des Massenwirkungsgesetzes benutzt werden[2]):

Bringt man 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Alkohol oder 1 Mol Ester und 1 Mol Wasser zusammen, so entsteht nach genügender Zeit das Gleichgewicht (Reaktionsgleichung S. 351)

$^1/_3$ Mol Säure + $^1/_3$ Mol Alkohol + $^2/_3$ Mol Ester + $^2/_3$ Mol Wasser.

Hieraus berechnet man die Konstante des Gleichgewichtes

$$\frac{^2/_3 \cdot ^2/_3}{^1/_3 \cdot ^1/_3} = 4 = C.$$

Betrachtet man aber nicht den speziellen Fall, dass äquivalente Mengen Alkohol und Säure zur Reaktion kommen, sondern einen ganz allgemeinen Fall, so ergibt sich folgende Berechnung: Bezeichnet man hier das Volumen des Gemisches mit v, und seien 1 Mol Essigsäure mit m Molen Alkohol und n Molen Wasser zusammengemischt, so

[1]) Bull. soc. chim. **24**, 241.

[2]) van't Hoff, Ber. **10**, 669. Siehe auch Nernst, Theoret. Chemie, II. Aufl. 418.

muss im Gleichgewichtszustande, wenn x die umgesetzte Anzahl Mole Alkohol bedeutet, die Beziehung bestehen (die Konzentration ist gleich dem Quotienten aus Molzahl durch Volumen):

$$k\left(\frac{1-x}{v}\right)\left(\frac{m-x}{v}\right) = k_1 \frac{x}{v}\left(\frac{n+x}{v}\right).$$

Führt man in diese Gleichung für den Quotienten $\frac{k_1}{k}$ den oben berechneten Wert der Gleichgewichtskonstanten 4 ein und löst nach x auf, so erhält man für die gebildete Estermenge

$$x = \tfrac{1}{6}\,[4\,(m+1) + n - \sqrt{16\,(m^2 - m + 1) + 8n\,(m+1) + n^2}\,].$$

Für n gleich Null, d. h. für den Fall, dass anfänglich kein Wasser zugesetzt wurde, geht die Gleichung in die einfachere Form über:

$$x = \tfrac{2}{3}\,(m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}\,).$$

Als Berthelot und Péan de St. Gilles z. B. auf 1 Mol Säure die nachstehenden m Mole Alkohol einwirken liessen, fanden sie die Estermengen x:

m	x (beobachtet)	x (berechnet)
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
1,00	0,667	0,667
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Später wurden diese Untersuchungen besonders von Menschutkin [1]) auf verschiedene Alkohole und Säuren ausgedehnt, und es ergab sich, dass im allgemeinen in homologen Reihen die gebildeten Estermengen mit dem Molekulargewicht wachsen, und dass bei gleichen Säuren sekundäre Alkohole weniger Ausbeute liefern als primäre, und tertiäre weniger als sekundäre.

Die Untersuchung chemischer Gleichgewichte bei der Esterbildung ist von A. Zaitschek [2]) auch benutzt worden, um eine Entscheidung

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **20**, 229; **23**, 14; **30**, 81. Siehe auch H. Euler, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 405.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **24**, 1.

über die vielumstrittene Existenz von Hydraten der Schwefelsäure zu treffen. Eine Konstante des Gleichgewichtes

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

ist nur dann zu erhalten, wenn man in dem Flüssigkeitsgemisch Schwefelsäurehydrate von der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4 + 2H_2O$ annimmt, und es müssen nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung diese beiden Hydrate in der Flüssigkeit vorhanden sein.

Eine gute Uebereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes fanden auch Nernst und Hohmann[1]) bei der Zersetzung der Ester in dem Gleichgewicht

$$CH_3COOC_5H_{11} \rightleftarrows CH_3COOH + C_5H_{10}.$$

Bringt man auf 1 Mol Säure a Mol Amylen, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) \cdot \left(\frac{1-x}{v}\right) = C\,\frac{x}{v}$$

oder

$$\frac{(a-x)\,(1-x)}{x\,v} = C,$$

worin x die Konzentration des gebildeten Esters, v das Volumen des Reaktionsgemisches und C die Gleichgewichtskonstante bedeuten. Der Versuch ergab hier die in der Tabelle zum Ausdruck gebrachten Werte:

a	v	x	C
2,15	361	0,762	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
4,12	595	0,814	1,27 „
6,63	894	0,838	1,25 „
7,67	1018	0,855	1,13 „
14,15	1787	0,873	1,07

Als später dieselbe Reaktion in benzolischer Lösung untersucht wurde, fand man das oben berechnete C nicht mehr in Uebereinstimmung mit der Theorie konstant, sondern wechselnd. Der Grund für dieses Verhalten wurde in der Thatsache gefunden, dass Essigsäure in benzolischer Lösung bimolekular ist, also die Umsetzung in folgender Weise formuliert werden muss:

$$(CH_3COOH)_2 + 2\,C_5H_{10} \rightleftarrows 2\,CH_3COOC_5H_{11}.$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 352.

Diesem Gleichgewicht entsprechen die Formeln

$$k \frac{(1-x)}{v} \frac{(a-x)^2}{v^2} = k_1 \frac{x^2}{v^2},$$

$$\frac{(1-x)(a-x)^2}{x^2 v} = \frac{k_1}{k},$$

$$\frac{(a-x)}{x} \cdot \sqrt{\frac{1-x}{v}} = C^1.$$

In derselben Weise wie in der letzten Tabelle geschrieben, gehören dann folgende Werte zusammen, wobei die Richtigkeit des Massenwirkungsgesetzes durch die Konstanz der letzten Reihe bewiesen wird:

0,481	3,00	0,181	0,87
0,963	4,00	0,298	0,94
0,481	7,77	0,135	0,85
0,963	13,54	0,197	0,94

Ein anderes gut untersuchtes Beispiel bietet die Verteilung einer Säure zwischen Alkaloïden dar. Jellet[1]) stellte sich die Frage, wie gross die Menge der gebildeten Salze verschiedener Alkaloïde wäre, wenn man zu einer Lösung mehrerer Alkaloïde nicht genügend Säure setzte, um die Gesamtmenge der vorhandenen Basen in ihre Salze zu verwandeln. Er wandte zu diesem Zwecke zunächst Chinin und Codeïn an. Da sich sowohl salzsaures Chinin als auch salzsaures Codeïn bilden und von beiden Alkaloïden ein Restbestand verbleiben muss, so kann das sich endgültig einstellende Gleichgewicht in die Form gebracht werden:

$$\text{Chinin} + \text{Codeïnsalz} \rightleftarrows \text{Chininsalz} + \text{Codeïn}.$$

Bezeichnet man die Menge des ursprünglich vorhandenen Chinins mit a, die des Codeïns mit b und die der Salzsäure mit c, so ist, wenn x die gebildete und im Gleichgewicht vorhandene Menge salzsauren Chinins darstellt, die im Gleichgewicht vorhandene Menge:

Salzsaures Codeïn	$c - x$,
Chinin	$a - x$ und
Codeïn	$b - (c - x)$.

Die der obigen Umsetzungsgleichung entsprechende Gleichung des Massenwirkungsgesetzes lautet:

---

[1]) Transact. Irish Acad. 25, 371.

$$k\,\frac{a-x}{v}\,\frac{c-x}{v} = k_1\,\frac{x}{v}\,.\,\frac{b-(c-x)}{v}$$

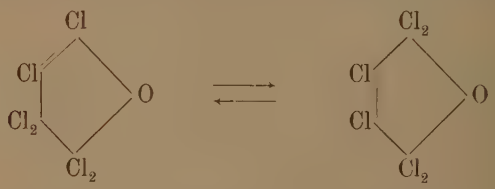
$$\frac{x\,[b-(c-x)]}{(a-x)\,(c-x)} = C.$$

Die Uebereinstimmung dieser Gleichung mit der Erfahrung geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

a	b	c	x	C
100	104	70,7	42,7	1,91
100	104	91,9	55	2,08
100	104	112,4	66	2,1
100	104	130,3	73	2,02

Auch die Ausdehnung dieser Ueberlegungen auf die Verteilung der Säure zwischen Codeïn und Brucin, sowie Chinin und Brucin ergaben das gleiche stimmende Resultat.

Andere Beispiele für die Bildung flüssiger chemischer Gleichgewichte und die Geltung des Massenwirkungsgesetzes sind in grösserer Zahl beobachtet worden. Erwähnt seien noch die Umwandlung des Hexachlor-α-keto-β-R-pentens in das Hexachlor-α-keto-γ-R-penten [1],



wo das Gleichgewicht erreicht ist, wenn $\frac{k_1}{k}$ gleich 1,591 ist, und die Acetonkondensation [2])

$$2\,CH_3COCH_3 \rightleftarrows CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH,$$

wo

$$\frac{a^2}{b} = C$$

ist, wenn a die Konzentration des Acetons und b die des Kondensationsproduktes, des Diacetalkohols, bedeuten.

Natürlich werden die erhaltenen Werte nur dann mit den berechneten Gleichgewichten übereinstimmen, wenn die im System vorhandenen Verhältnisse den Voraussetzungen entsprechen, unter denen die

[1]) F. W. Küster, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 161.
[2]) K. Koelichen, Zeitschr. physik. Chem. **33**, 129.

Gleichung des Massenwirkungsgesetzes ausgerechnet wird. Bei Untersuchung des Gleichgewichtes [1])

$$NH_3 + CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

ergab sich z. B. eine schlechte Konstanz der als Gleichgewichtskonstanten berechneten Grössen. Der Grund für diese Abweichungen lag darin, dass Ammoniak und Ester ausser nach der oben geschriebenen Umsetzung noch nach folgendem Schema reagieren:

$$NH_3 + CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows NH_2C_2H_5 + HCOOCH_3.$$

Eine einfache Ausrechnung der ersteren Gleichung entspricht also nicht den vorliegenden Verhältnissen und kann daher zu keiner Konstanten führen. Auf derartige Komplikationen muss stets Rücksicht genommen werden.

Ganz allmählich sind wir bei einigen dieser letzten Beispiele von den einfach flüssigen Systemen zu Reaktionen gelöster Stoffe übergegangen und haben gesehen, dass das Lösungsmittel z. B. bei der Esterdissociation des Essigsäureamylesters (S. 360 u. 361) nur insofern von Wichtigkeit ist, als es den Reaktionsverlauf ändern kann, aber auf die Geltung des Massenwirkungsgesetzes keinen störenden Einfluss ausübt. Es liegt daher nahe, die Gleichgewichtsbetrachtungen auf die typischen Lösungen der anorganischen Stoffe (Säuren, Basen, Salze) auszudehnen. Bei der Auflösung dieser — in Lösung den elektrischen Strom leitenden — Körper findet stets eine Reaktion statt, nämlich der Zerfall der Molekeln in Ionen, z. B.

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'.$$

Allgemein kann man diesen Zerfall der Molekeln in Ionen schreiben:

$$A \rightleftarrows n_1A_1 + n_2A_2 + n_3A_3 + \ldots$$

Diese Reaktion erinnert ungemein an die Dissociation der Gase (S. 356), da auch hier wie dort eine Molekelgattung in verschiedene Teile zerfällt. Da diese Teile in den Lösungen elektrisch geladen sind, so wird der Vorgang als elektrolytische Dissociation bezeichnet. Bedeuten in der obigen Gleichung den A-Werten entsprechend a, a_1, a_2, a_3 etc. die Konzentrationen, so fordert das Massenwirkungsgesetz für die elektrolytische Dissociation

$$C\,a = a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot a_3^{n_3} \ldots,$$

worin C die Dissociationskonstante heisst [2]).

[1]) A. Bonz, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 865.

[2]) Natürlich wird hier eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis nur dann möglich sein, wenn die Dissociationswerte richtig eingesetzt werden,

Wir wollen die hierher gehörigen Beziehungen etwas genauer für den Fall betrachten, dass es sich um einen binären Elektrolyten handelt, d. h. einen solchen, der wie die Chlorwasserstoffsäure in zwei in gleichen Konzentrationen entstehende Ionen zerfällt. Dann nimmt die Gleichgewichtsgleichung die Form an

$$Ca = a_1^2.$$

Um dies Gleichgewicht kennen zu lernen, führen wir, wie bei den Gasen, den Dissociationsgrad α ein, der das Verhältnis der zerfallenen Molekeln zu der Gesamtmenge derselben darstellt. Der Dissociationsgrad eines Elektrolyten lässt sich ebenso aus dem Verhältnis von gefundenem und theoretischem Molekulargewicht berechnen, wie der Dissociationsgrad eines Gases. Das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes folgt aus den bekannten Methoden der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung etc. Finden wir z. B. an Stelle eines berechneten Molekulargewichtes (NaCl = 23 + 35,5 = 58,5) nur die Hälfte, so beweist das, dass doppelt so viel Teile sich in der Lösung befinden, als wenn man das theoretische Molekulargewicht finden würde, mit anderen Worten jede Molekel muss in zwei Teile zerfallen sein, der Dissociationsgrad ist 1. Finden wir dagegen das Molekulargewicht gleich $^2/_3$ des berechneten Wertes, so müssen an Stelle von zwei Teilen drei Teile getreten sein, oder von zwei Molekeln ist immer eine in zwei Ionen zerfallen, der Dissociationsgrad ist $^1/_2$. In dieser Weise entspricht jedem Molekulargewicht ein bestimmter Dissociationsgrad. Für Elektrolyte ergibt sich noch eine zweite Methode zur Bestimmung des Dissociationsgrades daraus, dass die Leitfähigkeit eines Elektrolyten auf der Wanderung seiner Ionen beruht. Ist die Wanderung des positiven Ions u und die des negativen v, so ist die Leitfähigkeit gleich der Summe dieser Wanderungsgeschwindigkeiten multipliziert mit der Anzahl der Ionen, die durch den Dissociationsgrad ausgedrückt wird, also

$$\lambda = \alpha\,(u + v).$$

Bei sehr grosser Verdünnung ist entsprechend der Molekulargewichtsbestimmung der Dissociationsgrad gleich 1; daher ist in diesem Falle die Leitfähigkeit

$$\lambda_\infty = 1\,(u + v) = u + v.$$

---

d. h. wenn die Dissociationsverhältnisse sicher bekannt sind. Ist das, wie bei koncentrierteren Lösungen, ternären Elektrolyten, gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Elektrolyte u. s. w. nicht der Fall, dann werden Differenzen zwischen den gefundenen Werten und den nach dem Massenwirkungsgesetze berechneten zu beobachten sein.

Bei der Division dieser beiden Gleichungen ergibt sich der Dissociationsgrad

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Der Dissociationsgrad eines Elektrolyten bei einer bestimmten Konzentration ist also der Quotient aus der Leitfähigkeit des Elektrolyten bei dieser Konzentration und seiner Leitfähigkeit bei sehr grosser Verdünnung.

Mittels des Dissociationsgrades lässt sich die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für einen binären Elektrolyten leicht berechnen. Ist seine Gesamtmenge anfänglich 1 Mol und der Dissociationsgrad α, so ist die Menge des undissociierten Bestandteiles $1-\alpha$ und die jeder Ionenart α; die Konzentrationen sind dann $\frac{1-\alpha}{v}$ und $\frac{\alpha}{v}$. Setzen wir diese Werte in die frühere Gleichung

$$Ca = a_1^2$$

ein, so ergibt sich

$$C\,\frac{1-\alpha}{v} = \frac{\alpha^2}{v^2},$$

$$C\,v\,(1-\alpha) = \alpha^2,$$

$$\alpha = \frac{Cv}{2}\left(\sqrt{1+\frac{4}{Cv}} - 1\right).$$

Diese, als Ostwaldsche Verdünnungsgleichung [1]) bezeichnete Formel kann zur Berechnung des Dissociationsgrades α benutzt werden und führte z. B. zu folgenden gut übereinstimmenden Werten des gefundenen und berechneten Dissociationsgrades der Essigsäure in molekularer Lösung bei 14,1° [2]).

v [3])	λ	$100\,\alpha$ (beob.)	berechnet
0,994	1,27	0,402	0,42
2,02	1,94	0,614	0,60
15,9	5,63	1,66	1,67
1500	46,6	14,7	15

Eine weitere gute Bestätigung konnte bei sehr vielen schwachen (z. B. organischen) Elektrolyten nachgewiesen werden, dagegen ergab

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 36 und 270.

[2]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. physik. Chem. 2, 779.

[3]) v ist das Volumen, in dem 1 Mol Essigsäure gelöst ist.

sich bei den stark dissociierten anorganischen Elektrolyten keine Uebereinstimmung; der Grund für diese Abweichung ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht sicher erkannt[1]).

Der Gleichgewichtszustand eines Elektrolyten ist sehr stark von seiner chemischen Natur abhängig, und es lassen sich nur einige Regeln über das Verhältnis der Ionenkonzentrationen zu der Konzentration des undissociierten Bestandteiles angeben. So sind z. B. die Salze der Alkalien, des Ammoniums, Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren bei äquivalenten Konzentrationen nahezu gleich stark dissociiert, während ihre Salze mit zweibasischen Säuren schwächer gespalten sind. Diejenigen Elektrolyte, die in mehr als zwei Ionen zerfallen können, zeigen stets insofern komplizierte Verhältnisse, als bei diesen stufenweise Dissociation einzutreten vermag, z. B.:

$$Na_2SO_4 \rightleftarrows Na^{\cdot} + NaSO_4'$$

$$NaSO_4' \rightleftarrows Na^{\cdot} + SO_4''.$$

Doch lässt sich auch bei diesen mit annähernder Richtigkeit sagen, dass analog zusammengesetzte Salze analoger Elemente in äquivalenten Lösungen gleich stark elektrolytisch dissociiert sind. Der Dissociationsgrad ist weiterhin abhängig von der Temperatur und der Verdünnung; bei zunehmender Verdünnung findet eine Vergrösserung, bei Steigerung der Temperatur bei verschiedenen Elektrolyten bald Vergrösserung bald Abnahme des Dissociationsgrades statt. Auch das Lösungsmittel ist von grossem Einflusse, und es ist besonders die Proportionalität zwischen dissociierender Kraft eines Lösungsmittels und seiner Dielektrizitätskonstanten zu erwähnen, auf die Nernst vor allem aufmerksam gemacht hat. So sind z. B. Salze, Säuren und Basen in Wasser mit der hohen Dielektrizitätskonstanten 80 grossenteils sehr stark dissociiert, während dieselben Salze, Säuren und Basen in Benzol mit der Dielektrizitätskonstanten 2,3 kaum nachweisbar gespalten sind.

Etwas allgemeinere Regeln sind bei organischen Verbindungen über den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Dissociation

[1]) Dieser Punkt ist gerade in allerletzter Zeit sehr viel bearbeitet worden, ohne jedoch eine endgültige Lösung der Schwierigkeit zu geben. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. **27**, 354; **33**, 545; **35**, 1; **36**, 453; **37**, 490; **41**, 257. Arrhenius, ebenda **36**, 28; **37**, 315. Sand, ebenda **36**, 499. Lehfeldt, ebenda **37**, 308. W. Biltz, ebenda **40**, 185. Osaka, ebenda **41**, 560. Sackur, Zeitschr. f. Elektochem. **7**, 471 u. 784. Hausrath, Dissertation, Göttingen 1901.

aufgefunden worden, und zwar benutzte Ostwald[1]) zu diesen Untersuchungen die aus der S. 365 abgeleiteten Gleichung

$$C\,v\,(1-\alpha) = \alpha^2$$

sich ergebende Grösse

$$C = \frac{\alpha^2}{v\,(1-\alpha)},$$

welche als Affinitätskonstante bezeichnet wurde. Es konnte gezeigt werden, dass z. B. für Säuren gewisse Gruppen stets erhöhend auf die Affinitätskonstante wirken, andere stets erniedrigend. Eine Erhöhung ergibt z. B. die Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxyl, eine Verminderung dagegen der Ersatz durch NH_2, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

	C
Essigsäure	0,0018
Chloressigsäure	0,155
Dichloressigsäure . . .	5,14
Trichloressigsäure . . .	121
Bromessigsäure	0,138
Cyanessigsäure	0,370
Benzoësäure	0,006
o-Oxybenzoësäure . . .	0,102
o-Amidobenzoësäure . .	0,0009

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Art des Substituenten, sondern auch seine Stellung (ortho-, meta-, para-Stellung etc.) auf die Veränderung der Affinitätskonstanten wirkt.

Fügt man zu der Lösung eines Elektrolyten einen gleichionigen Bestandteil, so geht die Dissociation zurück. Ist die Gleichgewichtsgleichung des Elektrolyten

$$C\,a = a_1 \,.\, a_2,$$

und vermehren wir durch Zusatz eines zweiten Elektrolyten die Konzentration a_1 des einen Ions, so muss dieser Vermehrung zur Aufrechterhaltung der Gleichung eine Verminderung der Ionenkonzentration a_2 entsprechen, was einer Vermehrung der nicht dissociierten Molekeln gleichkommt. Auf dieser Thatsache beruht es, dass Basen (deren Charakter durch das Hydroxylion bedingt ist) und Säuren (deren Wesen auf der Anwesenheit von Wasserstoffionen beruht)

[1]) Journ. prakt. Chem. **31**, 433; Zeitschr. physik. Chem. **3**, 170 und 418. Siehe auch Bethmann, ebenda **5**, 385, Bader **6**, 289, Walden **8**, 433, Walker, **4**, 319, Bredig, **13**, 289. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. **23**, 287.

schwächer werden, wenn man ihnen ein gleichioniges Salz zusetzt. So ist z. B. Ammoniak eine schwächere Base bei Gegenwart von Chlorammonium als in reinem Wasser, was die Erscheinung bedingt, dass Magnesium und ähnliche Elemente durch Ammoniak zwar gefällt werden, aber nicht durch Ammoniak und Chlorammonium [1]).

Der Rückgang der Dissociation durch einen gleichionigen Stoff erklärt auch, dass die Löslichkeit eines Elektrolyten in Wasser grösser ist, als in der wässerigen Lösung eines gleichionigen Bestandteils. Die Löslichkeit eines Elektrolyten muss sich nämlich zusammensetzen aus der Löslichkeit seiner Ionen und der des undissociierten Körpers. Die Gegenwart eines gleichen Ions ruft eine Verminderung der Ionen des zu lösenden Elektrolyten, also eine Verminderung der Löslichkeit hervor. Die Grösse dieser Löslichkeitsverminderung lässt sich aus folgender Ueberlegung berechnen [2]): Ist l die Löslichkeit eines binären Elektrolyten in reinem Wasser und α der Dissociationsgrad seiner gesättigten Lösung, so ist in dieser die Menge der Ionen $l\alpha$ und die der undissociierten Molekeln $l(1-\alpha)$. Bei Gegenwart des zweiten Elektrolyten, der von der einen Ionenart noch n in die Lösung hineinbringt, sei die verminderte Löslichkeit l_1 und der jetzt vorhandene Dissociationsgrad α_1. Dann ist im ersteren Falle das Gleichgewicht

$$C\,l\,(1-\alpha) = (l\,\alpha)^2,$$

im zweiten

$$C\,l_1\,(1-\alpha_1) = l_1\,\alpha_1\,.\,(l_1\,.\,\alpha_1 + n).$$

Da die Verminderung der Löslichkeit sich auf Veränderungen der Ionenkonzentrationen beziehen, so sind die linken Seiten der beiden Gleichungen gleich; es ist also

$$C\,l\,(1-\alpha) = C\,l_1\,(1-\alpha_1)$$

und folglich auch

$$(l\,\alpha)^2 = l_1\,\alpha_1\,(l_1\,\alpha_1 + n)$$

$$l_1 = \frac{n}{2\,\alpha_1}\sqrt{l^2\left(\frac{\alpha}{\alpha_1}\right)^2 + \frac{n^2}{4\,{\alpha_1}^2}}.$$

Die Löslichkeitsverminderung eines Elektrolyten in einer gleichionigen Lösung lässt sich also aus der Löslichkeit des Elektrolyten in reinem Wasser, den Dissociationsgraden und der Menge hinzu-

---

[1]) Lovén, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 404; W. Herz, ebenda **21**, 243; **22**, 279; **23**, 222; **24**, 123.

[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 372.

gefügter gleicher Ionen berechnen. Die Gleichung wurde von A. A. Noyes[1]) geprüft und richtig befunden. Noyes setzte zu Silberbromat äquivalente Mengen von Silbernitrat oder Kaliumbromat und fand, dass beide Salze die Löslichkeit in gleicher Weise erniedrigen, und dass die gefundenen Löslichkeiten mit den berechneten übereinstimmen. Ebenso haben His jun. und Paul[2]) die in medizinischen Kreisen weit verbreitete Ansicht, dass Harnsäure in Säuren leichter löslich sein sollte, wie in Wasser, was unseren Anschauungen wegen der H'-Ionen in beiden Säuren strikt zuwiderläuft, durch genaue Experimente widerlegen können, und die von ihnen gefundenen Löslichkeiten zeigen mit den nach der vorigen Formel berechneten gute Uebereinstimmung.

Es gibt jedoch auch Fälle, wo die Löslichkeit eines Salzes durch den Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten erhöht wird. In solchen Fällen handelt es sich stets um chemische Reaktionen, die zwischen den beiden Elektrolyten stattfinden und zu sogenannten komplexen Verbindungen führen. Bei dem Studium dieser Verbindungen hat nun das Massenwirkungsgesetz sich auch wieder als trefflicher Führer erwiesen, dem wir die Kenntnis vieler gelöster Komplexe verdanken. So ist z. B. die grössere Löslichkeit des Jods in Jodkaliumlösungen durch die Bildung eines komplexen negativen Ions J_3' bedingt, das durch die Geltung der Beziehung

$$[KJ_3] = C[KJ][J_2]$$

(die eingeklammerten chemischen Zeichen sollen die Konzentrationen bedeuten) nachweisbar war.

Ebenso erhalten wir aus ähnlichen Betrachtungen einen Massstab über die Stärke von Säuren und Basen. Wenn zwei Säuren mit zur völligen Neutralisation nicht ausreichenden Mengen einer Base zusammengebracht werden, so wird die Base zwischen den beiden Säuren verteilt werden, und zwar im Verhältnis ihrer Stärken. Es seien HS und HS_1 die Formeln zweier schwacher Säuren, die in Menge von je 1 Mol mit Natronlauge (1 Mol) zusammengebracht werden, und es sollen im schliesslichen Gleichgewichtszustand noch x Mol von der Säure HS erhalten geblieben sein; dann hat sich die Menge $1 - x$ mit der Lauge zum Salz vereinigt, das sich einerseits als undissociierter Körper und andererseits in Ionen gespalten in der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 241; **9**, 603; **26**, 152.
[2]) Zeitschr. physiolog. Chem. **31**, 64.

Lösung befindet. Ist der Dissociationsgrad des Salzes α, so ist die Menge der Ionen $(1-x)\alpha$. Für die zweite Säure erhalten wir unter diesen Bedingungen die unverbundene Menge gleich $1-x$ und die in das Salz umgewandelte gleich x. Wenn der Dissociationsgrad desselben α_1 ist, so ist die Menge seiner Ionen $x\alpha_1$. Fernerhin sind die Säuren selbst in Ionen gespalten, doch ist die Menge derselben nur gering, da es sich um schwache Säuren handelt, d. h. um solche, welche von den charakteristischen Säureionen ($H^{\cdot}$-Ionen) wenig enthalten. Wir wollen ihre Ionenmengen mit γ bezeichnen. Nach dem Vorhergehenden ist die Menge von

$$\begin{aligned} HS &= x \\ H^{\cdot} &= \gamma \\ S' &= (1-x)\alpha + \gamma \\ HS_1 &= 1-x \\ S_1' &= x\alpha_1 + \gamma. \end{aligned}$$

Da γ sehr klein ist, so kann es in den Ausdrücken für S' und S_1' gegenüber dem anderen grossen Faktor vernachlässigt werden. Für die Dissociation der Säuren müssen folgende Gleichgewichtsgleichungen gelten:

$$C[HS] = [H^{\cdot}] \cdot [S']$$

$$C_1[HS_1] = [H^{\cdot}] \cdot [S_1'].$$

Werden die obigen Werte eingesetzt, so wird

$$C\,\frac{x}{v} = \frac{\gamma}{v}\,\frac{(1-x)\alpha}{v},$$

$$C_1\,\frac{1-x}{v} = \frac{\gamma}{v}\,\frac{x\alpha_1}{v}.$$

Da die gebildeten Salze binäre Elektrolyte von analoger Zusammensetzung vorstellen, so sind nach S. 366 ihre Dissociationsgrade annähernd gleich, also

$$\alpha = \alpha_1.$$

Dividieren wir dann die beiden Gleichungen, so erhalten wir

$$\frac{C}{C_1} = \frac{(1-x)^2}{x^2}.$$

Das Verhältnis $\frac{1-x}{x}$, das die Menge der mit der Base verbundenen Säurequantitäten angibt, heisst das Teilungsverhältnis und ist das

Mass für die Stärke der beiden Säuren. Es steht in nächster Beziehung zu den Dissociationskonstanten der Säuren und kann auch in nächste Beziehung zu ihren Dissociationsgraden gesetzt werden. Die Ostwaldsche Gleichung (S. 367) für die beiden Säuren lautet, wenn ihre Dissociationsgrade mit δ und δ_1 bezeichnet werden:

$$C = \frac{\delta^2}{v(1-\delta)}$$

und

$$C_1 = \frac{\delta_1^2}{v(1-\delta_1)}.$$

Da wegen der vorausgesetzten Schwäche der Säuren die Dissociationsgrade sehr klein sind, so können δ und δ_1 im Nenner gegenüber der 1 vernachlässigt werden, und wir erhalten durch Division

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\delta^2}{\delta_1^2},$$

also auch

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\delta}{\delta_1}.$$

Durch Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht erklärt sich auch die Anwendung von Indikatoren beim Titrieren von Säuren und Basen. Zu Indikatoren werden nämlich schwache Elektrolyten gewählt, deren Ionen und undissociierte Molekeln verschieden gefärbt sind. So ist z. B. das Phenolphtaleïn in sehr geringem Grade in einen roten Phenolphtaleïnrest als negatives Ion und in ein positives Wasserstoffion dissociiert

$$HP = H^{\cdot} + P',$$

während das undissociierte HP farblos ist. Es genügt bereits eine geringe Konzentration des färbenden Körpers, um die Rotfärbung hervortreten zu lassen, so dass eine alkalische Lösung durch denselben rot gefärbt wird. Fügen wir aber auch nur eine geringe Menge von $H^{\cdot}$-Ionen (Säure) mehr hinzu, als zur Neutralisation der Base nötig ist, so drängen diese freien $H^{\cdot}$-Ionen die Menge des roten Phenolphtaleïnions zurück, und die Lösung wird farblos. In ähnlicher Weise verhalten sich alle Indikatoren.

Zum Schluss sei noch auf die Dissociation des reinen Wassers hingewiesen. Das Wasser ist in sehr geringem Masse, aber, wie nachgewiesen werden konnte, sicher dissociiert, und zwar ist vor allem die Zerlegung

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'$$

wichtig. Diese Ionen wirken gelegentlich an Reaktionen mit, z. B. beruht die Ausfällung von Wismutsalzen durch Wasser darauf, dass die geringe Konzentration der OH'-Ionen bereits ausreicht, um mit dem Wismut einen Niederschlag zu ergeben. Die Thatsache, dass Wismutsalze dagegen in Säuren löslich sind, ist nach dem Massenwirkungsgesetze sofort zu erklären. Im Wasser muss das Gleichgewicht bestehen:

$$C[H_2O] = [H^{\cdot}] \,.\, [OH'].$$

Bringt man eine Säure hinzu, so entspricht der Vermehrung der H·-Ionen eine Verminderung der OH'-Ionen, und diese können so stark zurückgedrängt werden, dass ihre Konzentration nicht mehr genügt, um mit dem Wismut zu reagieren. Derartige Reaktionen werden als Hydrolysen oder hydrolytische Spaltungen bezeichnet, und treten auch öfters auf, wo man sie nicht wie beim Wismut durch Niederschlagsbildung beobachten kann. So reagiert infolge der Hydrolyse eine Sodalösung alkalisch, weil die zunächst aus dem Salz gebildeten CO_3''-Ionen mit den H·-Ionen des Wassers zwar lösliche, aber kaum dissociierte, weil sehr schwache H_2CO_3 ergeben, und dem Verschwinden der H·-Ionen ein Bemerkbarwerden der die Basicität bedingenden OH'-Ionen entspricht:

$$2Na^{\cdot} + CO_3'' + 2H^{\cdot} + 2OH' = H_2CO_3 + 2Na^{\cdot} + 2OH'.$$

Ueber die Stärke der hydrolytischen Spaltung klären uns folgende Ueberlegungen auf [1]). Die elektrolytische Dissociation einer wässerigen Lösung, die Salz, Säure und Base enthält, lässt sich leicht folgendermassen zum Ausdruck bringen:

$$SB = S' + B^{\cdot} \text{ (S Säurerest; B Basenrest)}$$
$$SH = S' + H^{\cdot}$$
$$BOH = B^{\cdot} + OH'$$
$$H_2O = H^{\cdot} + OH'.$$

Die hydrolytische Spaltung entspricht der Gleichung

$$BS + H_2O = BOH + HS.$$

Bezeichnet man die Konzentrationen von

SB mit c_1
SH „ c_2
BOH „ c_3
$B^{\cdot}$ „ a_1

[1]) Siehe Nernst, Theoret. Chem. II. Aufl. 486.

$$\begin{aligned} H^{\cdot} &\text{ mit } a_2 \\ S'' &\text{ „ } a_3 \\ OH' &\text{ „ } a_4, \end{aligned}$$

so ergeben sich den obigen fünf Umsetzungsgleichungen entsprechend die fünf Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes:

$$\begin{aligned} \text{I } C_1 c_1 &= a_3 \cdot a_1 \\ \text{II } C_2 c_2 &= a_3 \cdot a_2 \\ \text{III } C_3 c_3 &= a_1 \cdot a_4 \\ \text{IV } C_4 &{}^{1}) = a_2 \cdot a_4 \\ \text{V } C_5 c_1 &{}^{1}) = c_2 \cdot c_3, \end{aligned}$$

wobei C_1, C_2, C_3, C_4 die Dissociationskonstanten und C_5 die Konstante der hydrolytischen Spaltung ist. Multiplizieren wir Gleichung II mit III und dividieren durch I, so wird

$$c_2 \cdot c_3 = c_1 \frac{C_1}{C_2 \cdot C_3} a_2 a_4.$$

Nach IV ist

$$a_2 \cdot a_4 = C_4,$$

also

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{C_1 \cdot C_4}{C_2 \cdot C_3}.$$

Nach V ist

$$\frac{c_2 \cdot c_3}{c_1} = C_5,$$

also ist

$$C_5 = \frac{C_1 \cdot C_4}{C_2 \cdot C_3}.$$

Der Grad der hydrolytischen Spaltung ist also aus den Dissociationskonstanten der reagierenden Stoffe zu berechnen, und wurde z. B. von Shields[2]) für Cyankalium in $^1/_{10}$ normaler Lösung zu 1,12, für Soda zu 3,17, für Borax zu 0,5 angegeben[3]).

Im Gegensatze zu dem bisher erwähnten grossen Thatsachenmaterial, das dem gasförmigen, flüssigen und gelösten Zustande entspricht, sind die chemischen Gleichgewichtszustände im festen Aggre-

---

[1]) Da die Menge des Wassers in der Lösung so gross ist, dass sie bei der Reaktion nur unwesentlich verändert wird, so kann diese Menge als konstant angesehen und in die Gleichgewichtskonstante hineingenommen werden.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 167.

[3]) Ausführliches über die Dissociationstheorie s. R. Abegg, diese Sammlung 1903, Band 8 Heft 5—7.

gatszustande nur schwach zu streifen. Dass im festen Zustande auch homogene Systeme auftreten können, beweist die Existenz der festen Lösungen und der isomorphen Mischkrystalle. Es gehen aber stets die Reaktionen der festen Körper so langsam vor sich, dass sie nicht zur Beobachtung geeignet sind, und so ist denn vor allem nur das von Spring[1]) studierte Gleichgewicht zu erwähnen, das sich bildet, wenn man festes Baryumsulfat und festes Natriumkarbonat oder umgekehrt Baryumkarbonat und Natriumsulfat zusammenbringt. Es beginnt dann die Umsetzung

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4,$$

die zu einem Gleichgewichtszustande führt, wenn sich

$$^4/_5\, BaSO_4 + ^4/_5\, Na_2CO_3 + ^1/_5\, BaCO_3 + ^1/_5\, Na_2SO_4 \ldots$$

im System befinden.

Viel wichtiger werden wieder die Erscheinungen, wenn es sich nicht, wie bisher um homogene, sondern um inhomogene Systeme handelt. Bei diesen ist im Gegensatz zu den ersteren das System nicht an allen Teilen physikalisch und chemisch gleichartig, sondern es treten, durch Oberflächen getrennt, verschiedene Schichten auf. Man erhält z. B. ein homogenes System, wenn man Wasser und Alkohol mischt, und ein inhomogenes, wenn man Wasser und Chloroform zusammenbringt, die sich nicht mischen, sondern durch eine Oberfläche getrennt der Schwere folgend sich untereinander lagern. Bei diesen inhomogenen Systemen sind die einzelnen Bestandteile in sich wieder physikalisch und chemisch homogen, wie z. B. das Wasser in sich gleichartig ist oder das Chloroform, aber das aus mehreren homogenen Bestandteilen gebildete System ist inhomogen. Man bezeichnet die in sich gleichartigen Bestandteile eines inhomogenen Systems als „Phasen".

Verschiedene Gase werden stets nur eine Phase bilden, da sich sämtliche Gase vollständig mischen. Bei Flüssigkeiten kann man völlig mischbare und nicht völlig mischbare Flüssigkeiten unterscheiden, von denen mehrere der ersten Art eine Phase, mehrere der anderen Art mehrere Phasen bilden. Feste Körper bilden im allgemeinen (mit Ausnahme der festen Lösungen oder der Mischkrystalle) so viele Phasen, als Stoffe vorhanden sind.

---

[1]) Bull. soc. chim. 46, 299.

Für die Systeme, die sich beim Zusammenbringen verschiedener Phasen schliesslich bilden, gilt der Satz, dass der Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Phasen von ihrer Gewichtsmenge unabhängig ist. Vom molekulartheoretischen Standpunkte lässt sich dieser Satz folgendermassen deuten: Das Gleichgewicht stellt nicht das völlige Aufhören chemischer Umsetzungen dar, sondern bedeutet den Zustand, bei dem der Umsatz nach beiden Richtungen in jedem Augenblick und jedem Punkte gleich gross geworden ist. Die Kräfte, die eine Reaktion zwischen zwei Phasen bewirken, besitzen, wie alle Molekularkräfte, nur eine geringe Wirkungssphäre und sinken bei messbaren Entfernungen schnell auf Null herab. Es wird also der Austausch der Molekeln nur durch die in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen wirkenden Molekularkräfte bedingt und völlig unabhängig sein von der Form und Ausdehnung, welche die beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche zeigen.

Diese Ueberlegungen lassen sich sowohl auf physikalische als auch auf chemische Erscheinungen anwenden. Ein heterogenes „physikalisches" System erhält man, wenn man einen Stoff in verschiedenen Aggregatszuständen betrachtet, z. B. Wasser und Wasserdampf. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand wird durch die Menge gebildeten Wasserdampfes oder den Dampfdruck gemessen, und es zeigt sich, dass bei einer bestimmten Temperatur die Tension des Wasserdampfes konstant und unabhängig sowohl von der Wassermenge als auch der Grösse des Gasraumes ist. Dagegen ist der Gleichgewichtszustand von der Temperatur abhängig, und es entspricht jeder bestimmten Temperatur ein ganz bestimmter Druck. Ein diesem physikalischen Gleichgewicht entsprechendes chemisches System liegt bei der Zersetzung des kohlensauren Calciums vor:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Die Zersetzung des Calciumkarbonats hängt von der Temperatur ab, und auch hier entspricht ganz unabhängig von der Menge der Phasen einer jeden Temperatur ein bestimmter Gasdruck.

Ueber die Möglichkeit des Zustandekommens heterogener Gleichgewichte handelt eine Regel, welche von Gibbs[1]) zuerst entwickelt worden ist und die Phasenregel genannt wird. Die Ableitung derselben erfolgt hier in einer von Nernst[2]) gegebenen Form:

---

[1]) Trans. Conn. Acad. 3, 108 und 343. Deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

[2]) Nernst, Theor. Chem. II. Aufl. 563.

Ein heterogenes System möge aus y Phasen bestehen, zu dessen Aufbau mindestens n verschiedene Molekelgattungen gehören. Greifen wir eine Phase heraus, in welcher sämtliche n Molekelgattungen vorhanden sind, wie z. B. eine flüssige Phase, in der jede Molekelgattung infolge der — allerdings häufig sehr kleinen — Löslichkeit zugegen ist. Die Konzentrationen der n Molekelgattungen in der Phase seien c_1, c_2 etc. bis c_n. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich nun in eindeutiger Weise, wenn wir die Temperatur T, den Druck p oder die Konzentrationen verändern. Es muss also eine Gleichung geben, welche c_1, $c_2 \ldots c_n$, T und p miteinander so verknüpft, dass mit einer Variation einer dieser Grössen eine Variation der übrigen verbunden ist. Betrachten wir unter F_1 das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variablen, so ist

$$F_1(c_1, c_2 \ldots c_n\ p\ T) = 0.$$

Durch die Zusammensetzung einer Phase ist nun aber auch die aller anderen bestimmt, denn alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht stehen, müssen es auch untereinander sein, was nur bei bestimmten Konzentrationen möglich ist. Daher müssen also die Zusammensetzungen aller Phasen eindeutige Funktionen der gleichen Variablen sein, so dass für alle dieselbe Zustandsgleichung

$$F(c_1, c_2 \ldots c_n\ p\ T) = 0$$

gilt; derartige Zustandsgleichungen existieren ebensoviel, als Phasen vorhanden sind, also y. Die Zahl der Variablen c_1, $c_2 \ldots c_n$, p und T beträgt n + 2. Damit die n + 2 Variablen durch y Zustandsgleichungen eindeutig bestimmt werden, muss die Zahl der Gleichungen ebenso gross wie die der Variablen sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn n Molekelgattungen in n + 2 Phasen reagieren, so kann ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsbedingungen der einzelnen Phasen bestehen. Es ist also die Koexistenz der n + 2 Phasen nur bei einem bestimmten Punkte möglich. — Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem Werte der Temperatur T ein bestimmter Wert des Gleichgewichtsdruckes p und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der ein-

zelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen, als Variable vorhanden sind, also

$$y = n + 1.$$

Diese Gleichung ist der mathematische Ausdruck für die Phasenregel, welche sagt, dass in einem vollständigen Gleichgewicht eine Phase mehr vorhanden sein muss, als die Zahl der reagierenden Molekelgattungen beträgt. — Ist schliesslich

$$y > n + 1,$$

so ist unter gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt, und es kann kein vollständiges Gleichgewicht mehr auftreten.

Man kann diese Gesetzmässigkeiten auch noch folgendermassen ausdrücken: n Stoffe können in Maximo $n + 2$ Phasen bilden [1]), welche aber nur bei ganz bestimmten Werten des Druckes und der Temperatur koexistieren können. Der Temperaturpunkt, bei welchem diese Koexistenz der $n + 2$ Phasen möglich ist, heisst der Uebergangspunkt. So kann z. B. Wasser (1 Stoff) höchstens in $1 + 2$ gleich 3 Phasen auftreten: Eis — Wasser — Dampf. Diese drei Phasen bestehen nebeneinander nur bei einem ganz bestimmten Drucke und einer ganz bestimmten Temperatur; es ist dies die Temperatur 0,0077 °, wo das Eis unter seinem Dampfdrucke (4,57 mm) schmilzt, und wo das schmelzende Eis mit dem gefrierenden Wasser und dem Wasserdampf koexistent ist. Ueber diesem Temperaturpunkt verschwindet das Eis, unter demselben das Wasser. Bilden n Stoffe $n + 1$ Phasen, so sind die Phasen koexistent bei sehr vielen Temperaturen und Drucken, aber es gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck (und umgekehrt). Bildet z. B. das Wasser zwei Phasen, so können zwischen Wasser und Wasserdampf bei sehr vielen Temperaturen und sehr vielen Drucken Gleichgewichte bestehen, aber zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck. Bilden n Stoffe n Phasen und weniger, so ist das Gleichgewicht bei verschiedenen Drucken und Temperaturen, sowie bei wechselnden Konzentrationen möglich.

Diese Verhältnisse lassen sich schliesslich auch noch in der folgenden Weise aussprechen: Bilden n Stoffe $n + 2$ Phasen, so ist das Gleichgewicht eindeutig bestimmt, und wir haben keine Freiheit mehr.

---

[1]) Eine Phase mehr kann entstehen, wenn feste enantiomorphe optisch aktive Stoffe anwesend sind. S. van 't Hoff, Ber. **35**, 4252. Wegscheider, Zeitschr. physik. Chem. **43**, 93.

Bilden n Stoffe n + 1 Phasen, so kann beim Gleichgewicht Druck oder Temperatur beliebig variieren, wir haben eine Freiheit. Bilden n Stoffe n Phasen und weniger, so wächst die Zahl der Freiheiten noch weiter [1]).

Man kann sich diese Verhältnisse dadurch anschaulich darstellen, dass man in einem Koordinatensystem auf der X-Achse die Werte der absoluten Temperaturen und auf der Y-Achse die dazu gehörigen Druckwerte einträgt, die der Koexistenz je zweier Phasen entsprechen. Beim Wasser ergeben sich dann drei Kurven (Grenzkurven), von denen die eine die Grenze zwischen flüssig und gasförmig, die zweite zwischen fest und flüssig, die dritte zwischen fest und gasförmig darstellen. Diese drei Kurven schneiden sich bei der Verlängerung in einem Punkte, der den Uebergangspunkt bildet.

Durch ähnliche Ueberlegungen, wie sie hier für Wasser angestellt wurden, kommt man zu dem Resultat, dass zwei Stoffe in höchstens vier Phasen nebeneinander existieren können, und es ist z. B. möglich gewesen, für die beiden Stoffe SO_2 und H_2O einen Uebergangspunkt aufzufinden, wo nebeneinander vorhanden sind 1. festes $SO_2 + 7H_2O$, 2. Lösung von SO_2 in H_2O, 3. Lösung von H_2O in flüssigem SO_2 und 4. die Dampfphase.

Durch solche Betrachtungen lässt sich auch die von Holborn und Day beobachtete Thatsache erklären, dass Silber keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt, während Gold einen solchen zeigt. Gold (1 Stoff) kann höchstens in drei Phasen auftreten: fest, flüssig und gasförmig, wobei die letzte Phase ungemein klein ist. Dem Auftreten dieser drei Phasen entspricht eine ganz bestimmte Temperatur, der Schmelzpunkt, bei dem, wie vorhin beim Wasser, die genannten drei Phasen koexistieren müssen. Beim Silber liegen die Verhältnisse insofern anders, als das flüssige Silber gegen den Sauerstoff der Luft nicht beständig ist, sondern denselben aufnimmt. Es müssen hier also zwei Stoffe in Betracht gezogen werden (Silber und Sauerstoff), die zusammen wieder drei Phasen bilden, da die flüssige Phase aus Silber und Sauerstoff bestehend homogen ist, ebenso wie die aus Sauerstoff und Silberdampf bestehende Gasphase. Wenn aber zwei Stoffe drei Phasen bilden, so sind sehr viele Gleichgewichtszustände möglich, und es ist kein bestimmter Schmelzpunkt auffindbar [2]).

---

[1]) Ueber die Phasenregel siehe das ausgezeichnete Werk von Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. I. Teil. Braunschweig 1901.

[2]) Richards, Sill. J. [4] **13**, 377.

Eine etwas besondere Stelle nehmen die „kondensierten Systeme“ ein, die nur aus festen und flüssigen Phasen, nicht aber aus gasförmigen bestehen. Der wesentliche — nur quantitative, nicht qualitative — Unterschied gegen die anderen Systeme liegt darin, dass bei den kondensierten Systemen Veränderungen des Druckes nur geringe Veränderungen der Systemeigenschaften zur Folge haben, während bei Gasen Druckänderungen sehr grosse Aenderungen veranlassen. Betrachten wir z. B. das System Wasser (fest) — Wasser (flüssig), so muss Gleichgewicht bestehen bei sehr vielen zusammengehörigen Werten des Druckes und der Temperatur; aber der Einfluss, den die Veränderungen des Druckes auf die Temperatur haben, ist so klein, dass man ihn praktisch vernachlässigen kann und den Schmelzpunkt einer Substanz angibt, ohne im allgemeinen den Druck zu berücksichtigen. Daher kommt es, dass in kondensierten Systemen die Gleichgewichte verschiedener Phasen durch einen Temperaturpunkt getrennt erscheinen, wo man eigentlich eine Kurve erwarten sollte. Dieser Temperaturpunkt heisst Umwandlungspunkt und ist bei den Phasen fest-flüssig eines Stoffes der Schmelz- oder Gefrierpunkt. An die Existenz derartiger Umwandlungspunkte sind auch sehr viele chemische Umsetzungen gebunden, z. B. die Umwandlungen allotroper Modifikationen von Elementen. Beispielsweise kommt der Schwefel in einer rhombischen und einer monosymmetrischen Modifikation vor, wobei die erste Form bei niedriger, die zweite bei hoher Temperatur beständig ist. Es gibt einen Temperaturpunkt 95,6 °, der die Grenze zwischen den beiden Modifikationen darstellt, indem unter derselben nur der rhombische, über derselben nur der monosymmetrische Schwefel beständig ist. Gleichgewicht zwischen beiden Formen ist nur bei dieser einen Temperatur möglich. Ebenso ist die Bildung der Doppelsalze und ihr Zerfall durch eine Temperaturgrenze geschieden, über respektive unter der entweder das Doppelsalz oder die Komponenten bestehen.

Bis jetzt wurde nur die Frage nach der Möglichkeit von heterogenen Gleichgewichten und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur besprochen, aber nicht die Frage nach der Abhängigkeit der Zusammensetzung jeder Phase im Gleichgewichtszustande. Da jeder feste Stoff eine Phase vorstellt, so ist bei den festen Phasen eine Frage nach der Zusammensetzung unnötig, weil, solange ein fester Stoff besteht, er eine Phase bildet, die der Zusammensetzung des Stoffes entspricht. Die Zusammensetzung einer festen Phase ist also unveränderlich und damit auch der Einfluss, den ein fester Stoff auf das Gleichgewicht ausübt, konstant. Flüssige und gasförmige Phasen können

dagegen Zusammensetzungsänderungen zeigen, da verschiedene Flüssigkeiten ebenso wie verschiedene Gase nur je eine Phase bilden können. Auf die Zusammensetzung der variablen gasförmigen und flüssigen Phasen lässt sich wieder das Massenwirkungsgesetz anwenden, wobei aber, wie Guldberg und Waage sagten, die aktive Masse eines festen, mit den variablen Phasen sich berührenden Stoffes als konstant anzunehmen ist.

Betrachtet man von diesem Standpunkt aus die Zersetzung des kohlensauren Calciums

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

so erhalten wir die Beziehung

$$C\,\pi = \pi_1\,p,$$

wo C die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, π und π_1 die konstanten Einflüsse der festen Phasen $CaCO_3$ und CaO darstellen, und p die Konzentration des Kohlendioxydes ist.

$$p = \frac{C\,\pi}{\pi_1},$$

d. h. gleich einer Konstanten, da C, π und π_1 konstant sind. Für jede Temperatur muss also der Druck des Kohlendioxydes konstant sein.

Entsteht ein Gas aus mehreren festen Stoffen, so muss sein Druck ebenfalls für jede Temperatur konstant sein, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht. Der Umsetzung

$$PbO + NH_4Cl = Pb(OH)Cl + NH_3$$

entspricht die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$C \,.\, \pi \,.\, \pi_1 = \pi_2 \,.\, p,$$

wo π, π_1, π_2 die konstanten Einflüsse der drei festen Phasen und p der Druck des Ammoniaks bedeuten. Hieraus folgt

$$\frac{C\,\pi \,.\, \pi_1}{\pi_2} = p.$$

Entwickeln sich aus einem festen Körper mehrere Gase, z. B.

$$NH_4SH = NH_3 + H_2S,$$

so muss sein

$$C\,\pi = p \,.\, p_1,$$

wobei π der Einfluss der festen Phase, p und p_1 die Konzentrationen des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs darstellen. Die letzte Gleichung besagt, das Produkt der Drucke der entstehenden Gase ist konstant. Vermehren wir in der Atmosphäre, in welcher die Zersetzung vor sich geht, einen der gasförmigen Zersetzungsstoffe, so muss die Konzentration des anderen geringer werden, weil stets das Produkt der Konzentrationen der Zersetzungsgase konstant sein muss. Das ist nach Isambert[1]) auch in der That der Fall. Derselbe fand bei 25° die folgenden zusammengehörigen Werte von p und p_1:

p	p_1	$p \cdot p_1$
208	294	60 700
138	458	63 200
417	146	60 800
453	143	64 800

Die letzte Reihe zeigt in der That eine befriedigende Annäherung an eine Konstante. — Wenn keines der beiden Gase in der Atmosphäre vorhanden ist, so wird der Druck des entweichenden Ammoniaks gleich dem des Schwefelwasserstoffs sein, da nach der Umsetzung gleiche Molekelmengen entstehen, die einen gleichen Druck ausüben. Es wird also

$$p = p_1$$

werden. Ist der Gesamtdruck P, so wird

$$p = p_1 = \frac{P}{2}$$

sein müssen, und die obige Gleichgewichtsbeziehung wird

$$C\pi = \frac{P^2}{4}.$$

Nach Isambert ist P gleich 501, also $\frac{P^2}{4}$ gleich 62700, ein Wert, der mit der obigen Konstanten in genügender Uebereinstimmung steht.

Ebenso erledigen sich die Erscheinungen, die man beobachtet, wenn die aus einem festen Körper entstehenden Gase nicht in gleichen Mengen gebildet werden. Die Zersetzung des karbaminsauren Ammoniums verläuft nach folgender Gleichung:

$$CO(NH_2)(ONH_4) = 2NH_3 + CO_2.$$

[1]) Compt rend. **92, 93, 94.**

Bezeichnet man den Druck des Ammoniaks mit p und den des Kohlendioxydes mit p_1, so muss

$$C\pi = p^2 . p_1$$

sein, oder wenn der Gesamtdruck P ist, so wird

$$p = {}^2/_3 P$$

und

$$p_1 = {}^1/_3 P$$

ausmachen, wodurch die Gleichung in die Form

$$C\pi = \frac{4P^3}{27}$$

übergeht. Da der Einfluss der festen Phase stets gleich bleibt, so muss $C\pi$ eine Konstante vorstellen. Diese Beziehung wurde von Horstmann und Isambert geprüft und in Uebereinstimmung mit den Thatsachen gefunden.

Ganz allgemein lässt sich sagen, dass, wenn Reaktionen zwischen festen Phasen und Gasen verlaufen, das Gleichgewicht unabhängig von den ersteren und nur abhängig von den letzteren ist. Haben wir z. B. die zwischen Eisen und Wasserdampf verlaufende Reaktion

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2,$$

so haben wir die Beziehung

$$C\pi . p^4 = \pi_1 . p_1{}^4.$$

Da π und π_1 konstant sind, so muss

$$Cp^4 = p_1{}^4$$

oder

$$Cp = p_1$$

sein, was in der That nach Deville[1]) den Thatsachen entspricht.

Während bis jetzt feste Phasen und die in ihrer Zusammensetzung variable Gasphase berücksichtigt wurden, lassen sich ähnliche Betrachtungen auch für eine feste Phase und eine Flüssigkeit anstellen. Ein solcher Fall liegt beispielsweise vor, wenn sich ein fester Stoff in einer Flüssigkeit auflöst, wobei die aufzulösende feste Phase in ähnlicher Weise in die flüssige hineinwandert, wie in den früheren Beispielen ein Gas aus der festen Phase in den Gasraum hinüber-

[1]) Liebigs Annalen **157**, 76. Dieses und die vorhergehenden Beispiele wurden nach Nernsts Theoret. Chemie zitiert.

ging. Ebenso wie bei dem unter Gasbildung zersetzlichen Stoffe jeder Temperatur ein bestimmter Sublimationsdruck entsprach, hat hier jeder feste Körper eine bestimmte Löslichkeit, und man kann jedem festen Körper auch einen bestimmten Lösungsdruck zuschreiben. Indifferente Stoffe im Lösungsmittel verändern die Löslichkeit eines Körpers erst dann, wenn ihre Menge eine so beträchtliche Höhe erreicht, dass die ganze Natur des Lösungsmittels verändert wird. Lösen sich feste Körper in Flüssigkeiten unter chemischen Veränderungen auf, so kann das Gleichgewicht in der flüssigen Phase nach dem Massenwirkungsgesetze ebenso berechnet werden, wie es vorher für die Gasphasen ausgeführt wurde, wobei der Einfluss fester Phasen wieder als konstant angesetzt werden muss.

Eine Anwendung dieser Berechnungsart hat Jaeger[1]) gemacht, um zwischen der Formel der Flusssäure als HF oder H_2F_2 zu entscheiden. Er fand bei Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilberoxyd in Flusssäure, dass die Löslichkeit desselben annähernd proportional der Konzentration der Flusssäure anwächst. Der Löslichkeitsvorgang muss geschrieben werden, wenn die Formel der Flusssäure HF ist:

$$HgO + 2HF = HgF_2 + H_2O,$$

und wenn die Formel H_2F_2 ist,

$$HgO + H_2F_2 = HgF_2 + H_2O.$$

Wenn das Quecksilberoxyd in grösseren Mengen anwesend ist, als seiner Löslichkeit entspricht, so ist seine Konzentration als die der festen Phase konstant; die Konzentration des Wassers, das in sehr grossem Ueberschuss als Lösungsmittel vorhanden ist, kann bei der Reaktion ebenso als unveränderlich angesehen werden. Bedeuten nun c die Konzentration der Flusssäure und c_1 die des Quecksilberfluorids, so entspricht der ersteren Umsetzungsgleichung

$$c_1 = C c^2$$

und der letzteren

$$c_1 = C c.$$

Da das Experiment, wie anfangs erwähnt, lehrt, dass die Löslichkeit des Fluorids der Säurekonzentration direkt, nicht aber ihrem Quadrat proportional ist, kann nur die zweite Gleichung gelten; die Formel

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 22.

der Flusssäure muss also H_2F_2 sein. — Auf Grund einer ähnlichen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hat Bodländer[1]) den Nachweis geführt, dass die Cuprosalze die Formeln CuBr etc. haben und nicht Cu_2Br_2.

Auch die Dissociation eines Salzes in seine Ionen kann, solange das feste Salz als Bodenkörper vorhanden ist, unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachtet werden. Haben wir einen Bodenkörper, z. B. Calciumsulfat, so muss die Dissociation der Gleichung

$$CaSO_4 = Ca'' + SO_4''$$

entsprechen, was nach dem Massenwirkungsgesetze ergibt

$$C\,\pi = c \,.\, c_1,$$

wobei π den konstanten Einfluss der festen Phase und c und c_1 die Konzentrationen von Ca'' und SO_4'' ausdrücken. $C\,\pi$ ist eine Konstante, die das Löslichkeitsprodukt genannt wird, und deren Wichtigkeit in folgender Ueberlegung zum Ausdruck kommt: Wenn ein Bodenkörper vorhanden ist, so muss das Produkt der Ionenkonzentrationen gleich dem Löslichkeitsprodukt sein. Kehrt man diese Beziehung um, so kann man sagen: Damit ein Bodenkörper vorhanden sein kann, d. h. damit ein Niederschlag ausfällt, muss das Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung einen bestimmten Wert (nämlich den des Löslichkeitsproduktes) überschreiten. Von diesen Anschauungen macht die moderne analytische Chemie einen ausgedehnten Gebrauch[2]).

Bis jetzt wurden nur Systeme besprochen, in denen eine Phase variabel war; es treten aber auch Systeme auf, bei denen mehrere variable Phasen vorhanden sind. Von diesem Gesichtspunkte sollen zuerst die Fälle besprochen werden, wo es sich um eine flüssige und eine gasförmige Phase handelt. Löst man in einer Flüssigkeit einen festen Körper auf, so findet eine Verminderung der Dampfspannung statt, welche der Anzahl der gelösten Teile proportional ist. Die wichtigen Folgerungen, welche aus dieser Erscheinung für die Molekulargewichte gelöster Stoffe gezogen werden können, gehören der Theorie der Lösungen an[3]). Löst man in einer Flüssigkeit ein Gas auf, so gilt das Henrysche Gesetz, das aussagt, dass von einem

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 458.

[2]) Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Abegg und Herz, Chemisches Praktikum. Göttingen 1900. Böttger, Lehrbuch der qualitativen Analyse. Leipzig 1902.

[3]) Siehe z. B. diese Vorträge Bd. V, Heft I.

Gase um so mehr gelöst wird, je grösser der Druck des Gases über der Flüssigkeit ist. Diese Löslichkeitsbeziehung kann mathematisch in die Form

$$c = C c_1$$

gebracht werden, wo c und c_1 die Konzentrationen des Gases in der flüssigen und gasförmigen Phase und C einen Proportionalitätsfaktor vorstellen. Molekulartheoretisch ergibt sich das Henrysche Gesetz aus folgender Ueberlegung: Im Gleichgewichtszustande zwischen Flüssigkeit und Gasphase wird die Anzahl der aus der Gasphase in die Flüssigkeit wandernden Teile gleich der der umgekehrt wandernden. Die Menge der nach beiden Richtungen sich bewegenden Teile wird den Konzentrationen in den beiden Phasen proportional sein, so dass auch zwischen den Konzentrationen Proportionalität herrschen muss. Das Henrysche Gesetz kann allerdings nur dann Geltung besitzen, wenn das Molekulargewicht des Gases in beiden Phasen gleich ist, weil sonst beim Uebergang aus den beiden Phasen Aenderungen der Molekelzahlen erfolgen, denen eine Veränderung der Konzentrationen und damit ein Aufhören der Proportionalität entsprechen. Das Henrysche Gesetz lässt sich sofort für den Fall erweitern, dass mehrere Molekelgattungen sich zwischen Lösung und Dampfphase verteilen; es lässt sich dann für jede Molekelgattung das Henrysche Gesetz ausführen, und man kommt zu dem zuerst von Nernst[1]) in voller Bedeutung erkannten Verteilungssatze: Bei gegebener Temperatur existiert für jede Molekelgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen einem Lösungsmittel und dem Dampfraum, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekelgattungen und gleichgültig, ob sie mit jener im chemischen Umsatze sich befinden oder nicht.

Ein System von zwei variablen Phasen entsteht auch, wenn man zwei nicht völlig mischbare Flüssigkeiten übereinander schichtet, z. B. Wasser und Aether. Es entspricht auch hier jeder Temperatur eine bestimmte Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten ineinander. Es gilt weiterhin der Satz, dass, wenn zwei nur unvollständig mischbare Flüssigkeiten im Gleichgewicht stehen, auch ihre gesättigten Dämpfe im Gleichgewicht sich befinden, weil sonst durch eine in der Dampfphase sich vollziehende Destillation auch die Zusammensetzung der flüssigen Phasen geändert werden würde.

Setzt man zu den beiden flüssigen Phasen eines Systems einen

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 110. Theoret. Chem. II. Aufl. 451.

festen Stoff, der sich in beiden löst, so verteilt sich der lösliche Stoff zwischen den beiden Phasen, und es lassen sich für denselben die gleichen Ueberlegungen anstellen, die vorher für die Verteilung eines Gases zwischen Gas- und Flüssigkeitsraum angestellt wurden und zu dem Henryschen Gesetze und dem Verteilungssatze führten. Wenn sich also ein fester Stoff gleichzeitig in zwei flüssigen Phasen auflöst, so ist das Verteilungsverhältnis, d. h. das Verhältnis seiner Konzentrationen in den beiden Phasen konstant. Schüttelt man z. B. Bernsteinsäure mit Wasser und Aether, so löst sich die Säure in beiden Phasen auf, und zwar verteilt sie sich derart zwischen 10 ccm Wasser und 10 ccm Aether, dass die zusammengehörigen Konzentrationen im Wasser c_1 und Aether c_2 sind:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

Das Verteilungsverhältnis ist in der That konstant [1]).

Anders verhielten sich dagegen dis Erscheinungen, als die Verteilung von Bernsteinsäure zwischen Wasser und Benzol untersucht wurde [2]). Hier ergab sich das Verhältnis der Konzentrationen nicht konstant (siehe die folgende Tabelle). Dieser Widerspruch liess sich aber leicht durch die Ueberlegung beseitigen, dass eine Konstanz des Verteilungsverhältnisses nur dann zu erwarten ist, wenn der gelöste Körper in den beiden Phasen das gleiche Molekulargewicht besitzt, wie ja auch nur unter diesen Umständen das Henrysche Gesetz gilt. In benzolischer Lösung bilden aber — wie bereits S. 360 erwähnt wurde — sehr viele Körper Doppelmolekeln, und wenn diese Erscheinung auch bei der Bernsteinsäure auftritt, so ist der Grund der Abweichung klar. Ist in der That das Molekulargewicht der Bernsteinsäure im Benzol verdoppelt, so muss aber Konstanz auftreten, wenn wir ein Verteilungsverhältnis einführen, das diese Verdoppelung berücksichtigt, indem es nicht die Anzahl der Doppelmolekeln ausdrückt, sondern die der einfachen aus den Doppelmolekeln berechnet enthält. Wenn eine Doppelmolekel aus zwei einfachen Molekeln gebildet wird, so ist nach dem Gesetz der Massenwirkung das Quadrat aus den Konzentrationen der Einzelmolekeln proportional der Kon-

[1]) Berthelot und Jungfleisch, Ann. chim. phys. [4] **26**, 396 und 408.
[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8, 110.

zentration der Doppelmolekeln. Die Konzentration der einfachen Molekeln ist also proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Stoffes in der Lösung. Bedeuten c_1 und c_2 die Konzentrationen der Bernsteinsäure in Wasser und Benzol, so wird nicht das Verteilungsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ konstant sein, sondern $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$, wie auch die folgende Tabelle zeigt, wo c_1 und c_2 die Konzentrationen in je 10 ccm Flüssigkeit bedeuten:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Es kann also, wie dieses Beispiel lehrt, der Verteilungssatz herangezogen werden, um Molekulargewichtsbestimmungen zu ermöglichen, da sich das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes leicht ergibt, wenn man diejenige Funktion des Verteilungsverhältnisses aufsucht, unter der die beobachteten Konzentrationen zu einer Konstanz führen. Auch chemische Gleichgewichte können in dieser Weise studiert werden. Beobachtet man z. B. die Verteilung von Chlor zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff[1]), so zeigt sich, dass eine Konstanz nicht auftritt, wenn man die Konzentrationen des Chlors in beiden Phasen einfach analytisch bestimmt und ihr Verhältnis ausrechnet. Der Grund liegt darin, dass sich in der wässerigen Phase das Gleichgewicht

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

bildet, und nur diejenige Chlormenge berücksichtigt werden darf, die an der Reaktion unbeteiligt ist, also auf der linken Seite der Gleichung steht. Wird nur die Konzentration des freien Chlors in der Rechnung angesetzt, so erhält man die Verteilungskonstante, oder umgekehrt, wenn man die Mengen Chlor berücksichtigt, die zu einer Konstanz des Verteilungsverhältnisses führen, so kennt man die Menge freien Chlors und damit das Gleichgewicht in der wässerigen Phase. Auf Grund ähnlicher Versuche konnte Hantzsch[2]) die Existenz von Hydraten vieler gelöster Stoffe in der wässerigen Lösung erweisen.

---

[1]) Jakowkin, Ber. **30**, 518.

[2]) Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 258. Hantzsch und Vagt, ebenda, **38**, 705.

Als Abschluss dieser Betrachtungen sei noch der Fall erwähnt, dass sich mehrere Molekelgattungen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase verteilen. Die allgemeine Umsetzung entspricht dem Schema

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots \rightleftarrows m_1B_1 + m_2B_2 + \ldots$$

Ein Gleichgewicht möge dann eintreten, wenn die Konzentrationen in der flüssigen Phase k_1, k_2 etc. für die Stoffe auf der linken Seite und K_1, K_2 etc. für die Stoffe auf der rechten Seite der Umsetzungsgleichung sind. Die analogen Konzentrationen in der Gasphase seien p_1, p_2, P_1, P_2 etc. Dann lehrt das Gesetz der chemischen Massenwirkung, dass in der Gasphase die Gleichung

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots}{P_1^{m_1} \cdot P_2^{m_2} \ldots} = C$$

gelten muss; in der flüssigen Phase muss bestehen

$$\frac{k_1^{n_1} \cdot k_2^{n_2} \ldots}{K_1^{m_1} \cdot K_2^{m_2} \ldots} = C_1.$$

Der Verteilungssatz bietet uns eine Reihe von Gleichungen:

$$\begin{aligned} k_1 &= c_1 p_1 \\ k_2 &= c_2 p_2 \\ K_1 &= c_3 P_1 \\ K_2 &= c_4 P_2 \text{ etc.,} \end{aligned}$$

worin c_1, c_2, c_3 etc. die Proportionalitätsfaktoren darstellen. Setzen wir die aus den letzten Gleichungen sich ergebenden Werte für k_1, k_2, K_1 etc. in die zweite Gleichung des chemischen Massenwirkungsgesetzes ein, so wird

$$\frac{p_1^{n_1} c_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot c_2^{n_2} \ldots}{P_1^{m_1} \cdot c_3^{m_1} \cdot P_2^{m_2} \cdot c_4^{m_2} \ldots} = C_1,$$

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots}{P_1^{m_1} \cdot P_2^{m_2} \ldots} \cdot \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots}{c_3^{m_1} \cdot c_4^{m_2}} = C_1.$$

Für den ersten Quotienten kann man C setzen, und so wird

$$C_1 = C \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots}{c_3^{m_1} \cdot c_4^{m_1}}.$$

Treten feste Stoffe bei der Reaktion auf, so werden ihre aktiven Massen als konstant eingeführt. Diese Gleichung besagt, dass, wenn wir die Gleichgewichtskoeffizienten einer bei einer bestimmten Temperatur in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaktion und die

Teilungsverhältnisse sämtlicher Molekelgattungen gegenüber einer zweiten Phase kennen, so kennen wir auch den Gleichgewichtskoeffizienten in der zweiten Phase bei derselben Temperatur [1]).

Alle Betrachtungen, die bis jetzt angestellt wurden, und alle Resultate, die bis jetzt angeführt werden konnten, bezogen sich auf das chemische Gleichgewicht, d. h. auf die Lehre von den Endzuständen, die sich infolge der chemischen Umsetzungen einstellen. Die chemische Verwandtschaftslehre hat aber nicht nur auf die Frage nach dem Endpunkt chemischer Erscheinungen zu antworten, sondern auch auf die Frage nach der Geschwindigkeit, mit welcher sich dieser Endzustand einstellt. Wenn der bis jetzt behandelte erste Teil als die chemische Mechanik bezeichnet werden kann, so muss sich an diesen eine chemische Kinetik anschliessen. Bei dieser soll ebenso wie bisher zwischen den homogenen und den heterogenen Systemen unterschieden werden, und es ist auch in diesem zweiten Teile mit den homogenen Systemen zu beginnen.

Um die Gesetze der chemischen Kinetik kennen zu lernen, soll zunächst der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit eingeführt werden, worunter das Verhältnis der umgewandelten Stoffmenge zu der zur Umwandlung nötigen Zeit verstanden wird. Die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert sich während des Verlaufes der Umsetzung fortwährend, so dass allgemeine Gesetzmässigkeiten sich nur dann aussprechen lassen werden, wenn ein ganz bestimmter Punkt der Reaktionsgeschwindigkeit herausgegriffen wird. Es kann sich bei einem solchen Punkte natürlich nur um eine ganz minimale Umsetzungsmenge und eine ganz minimale Zeit handeln; solche kleine Werte werden mathematisch als Differentiale, ihr Verhältnis als der Differentialquotient bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also der Differentialquotient von umgesetzter Stoffmenge (x) zur entsprechenden Zeit (t):

$$\frac{dx}{dt}.$$

Betrachten wir eine Reaktion

$$A + A_1 \rightleftarrows B + B_1,$$

so wird die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Differenz der beiden Geschwindigkeiten, mit welcher die Umsetzung von links nach rechts und umgekehrt vor sich geht. Bezeichnen wir die An-

[1]) Nernst, Theoret. Chem. II. Aufl. 463.

fangskonzentrationen auf der linken Seite mit a und a_1, auf der rechten Seite mit b und b_1, und habe sich in der Zeit t die Menge x umgesetzt, so folgt aus dem Massenwirkungsgesetze die Geschwindigkeit von links nach rechts (über k siehe S. 352):

$$v = k\ (a - x)\ (a_1 - x)$$

und die der umgekehrten Reaktion:

$$v_1 = k_1\ (b + x)\ (b_1 + x).$$

Die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Differenz beider Gleichungen, also

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)\ (a_1 - x) - k_1\ (b + x)\ (b_1 + x).$$

Die Verhältnisse vereinfachen sich ungemein, wenn zunächst Reaktionen berücksichtigt werden, die praktisch nach einer Seite hin völlig bis zu Ende verlaufen, so dass das abzuziehende Glied nahezu Null und der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit wird

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)\ (a_1 - x).$$

Als einfachster Fall werde eine Reaktion betrachtet, bei der sich nur ein Stoff verändert, eine „monomolekulare" Reaktion; dann wird

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x).$$

Die Gleichung kann in dieser Form nicht experimentell geprüft werden, da dx und dt im strengsten Sinne unendlich kleine Werte bezeichnen. Da aber zwischen x und t die Beziehung besteht, dass für t gleich Null auch x gleich Null ist, so kann die Gleichung durch einfache Integration in den Ausdruck

$$\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{a}{a - x} = \text{konst.}$$

übergeführt werden. In dieser Form kann die Beziehung leicht geprüft werden, da a, x und t experimentell bestimmbare Grössen sind, die derartig zusammengehören müssen, dass die entsprechenden Werte in der obigen Zusammenstellung stets dieselbe konstante Zahl ergeben. Eine rechnerische Vereinfachung kann noch dadurch angebracht werden, dass man die natürlichen Logarithmen durch die Brigg'schen ersetzt, da es sich hier nur um die Prüfung der Konstanz der ab-

geleiteten Formel handelt, und die Brigg'schen Logarithmen durch Multiplikation mit 0,4343 in die natürlichen übergehen.

Die Richtigkeit dieser Gleichung des Massenwirkungsgesetzes ist bereits 1850 vor der strengen Entwickelung der abgeleiteten Formel durch Wilhelmy ausgeführt worden, der die Inversion von Rohrzuckerlösungen in Dextroglykose und Dextrofruktose quantitativ untersuchte:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Da bei dieser Reaktion das Wasser als Lösungsmittel stets in grossem Ueberschusse vorhanden ist, und infolgedessen seine Konzentration nur geringe Aenderungen erfährt, so kann seine Gegenwart als konstant angesehen werden. Die Menge des umgewandelten und des nicht umgewandelten Zuckers wurde durch die Ablenkung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles bestimmt.

t	a — x	k
0′	65,45	—
15	62,45	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$
30	59,70	1,34
45	56,95	1,33
60	54,45	1,34
75	51,95	1,36
90	49,45	1,35
105	46,95	1,37
120	44,70	1,37
		Mittel $1{,}35 \cdot 10^{-3}$

Die letzte Reihe zeigt die Gültigkeit unserer Gleichung.

Die eben ausführlich besprochene Inversion des Rohrzuckers geht in rein wässeriger Lösung so langsam vor sich, dass man sie nicht messend verfolgen kann; dagegen verläuft sie (wie auch in dem obigen Beispiel) mit messbarer Geschwindigkeit, wenn man Säuren zu der Lösung fügt. Die Säure nimmt aber nicht dauernd an der Reaktion teil, da sie sich in derselben Menge nach Beendigung der Inversion in dem Lösungsmittel wieder vorfindet, wie sie anfangs zugesetzt wurde. Die Säure wirkt also nur durch ihre Gegenwart beschleunigend, und man nennt eine derartige Wirkung eine Katalyse, den beschleunigenden Stoff einen Katalysator (siehe später S. 404). Da alle Säuren katalytisch wirken, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die katalytische Beeinflussung von den allen Säuren gemeinsamen $H^{\cdot}$-Ionen herrühren muss. Diese Anschauung findet auch ihre Stütze in der Thatsache, dass die katalytischen Wirkungen verschiedener Säuren ihren Dissociationsgraden

nahezu proportional sind. Damit steht weiter in Uebereinstimmung, dass die katalytische Wirkung schwacher Säuren durch Zusatz ihrer Neutralsalze noch mehr geschwächt wird, da, wie S. 368 besprochen wurde, durch den Zusatz eines gleichionigen Salzes die Konzentration der H'-Ionen verringert werden muss. Bei starken Säuren zeigt sich dagegen, dass der Zusatz von Neutralsalzen keine Schwächung der Inversionsgeschwindigkeit, sondern eine geringe Erhöhung zur Folge hat, woraus zu schliessen ist, dass gewisse Anionen ebenfalls katalytisch die Zuckerinversion beeinflussen [1]). Auf diesen katalytischen Wirkungen der Neutralsalze beruht auch die eben erwähnte Thatsache, dass die beschleunigende Beeinflussung durch Säuren ihren Dissociationsgraden nur nahezu, nicht streng proportional ist. Wählt man sehr starke Verdünnungen, bei denen die Anwesenheit der Anionen nicht mehr in Betracht kommt, dann ist die Inversionsgeschwindigkeit der H'-Ionenkonzentration streng proportional [2]).

Dieselbe Uebereinstimmung, wie sie Wilhelmy bei der Zuckerinversion nachweisen konnte, haben auch spätere Untersuchungen ergeben, wie die Hydrolyse der Maltose [3]), der Zerfall des Methylacetats in Methylalkohol und Essigsäure:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH^{4}),$$

der Zerfall von Dibrombernsteinsäure in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure

$$C_4H_4Br_2O_4 = HBr + C_4H_3BrO_4^{5}),$$

die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin [6]), die Bildung von Dextroglykose und Saligenin aus Salicin [7]) und viele andere.

Vorgänge aus der anorganischen Chemie sind im allgemeinen weniger zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geeignet, da die zwischen Ionen sich abspielenden Umsetzungen momentan verlaufen. Bei der sehr grossen Häufigkeit von „Ionenreaktionen" in der anorganischen Chemie (im Gegensatz zu der organischen) werden nur

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 226.

[2]) Palmaer, Zeitschr. physik. Chem. **22**, 492. Siehe auch C. Kullgren, ebenda **41**, 407.

[3]) A. v. Sigmond, ebenda **27**, 385.

[4]) Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] **28**, 449.

[5]) van't Hoff, Étude de dynamique chimique 13 und 113.

[6]) Will und Bredig, Ber. **21**, 2777.

[7]) Noyes und Hall, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 240.

diejenigen verhältnismässig seltenen Vorgänge geprüft werden können, bei denen es sich um schwach dissociierte Körper handelt. Bei solchen Reaktionen zeigte sich auch eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, wie z. B. die von Lorenz[1]) untersuchte Zersetzung des Zinntetrabromids zeigt:

$$SnBr_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HBr.$$

t	a — x	k
0′	0,0118 g Sn	—
1430′	0,0009027 g Sn	0,000781
1490′	0,0008614 g Sn	0,000763
3890′	0,0000177 g Sn	0,000726

Auch die von W. Herz[2]) untersuchte Zersetzung des Ferriacetats folgt denselben Gesetzen. Interessant ist es auch, dass J. Siegrist[3]) nachweisen konnte, dass die elektrolytische Abscheidung des Kupfers bei bestimmten Verdünnungen der Gleichung einer monomolekularen Reaktion entspricht.

Aehnlich einfach liegen die Verhältnisse, wenn es sich um bimolekulare Reaktionen handelt, d. h. um solche, bei denen zwei Stoffe verändert werden. Sind hier die Anfangskonzentrationen a und b, und ist x die in der Zeit t umgesetzte Stoffmenge, so muss die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Produkt der Konzentrationen sein, also

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x).$$

Das Integral dieser Gleichung ist nach einfacher Umformung

$$\frac{-1}{a - b}\,[\log\text{nat}\,(b - x) - \log\text{nat}\,(a - x)] = k\,t + \text{konst.},$$

oder da für t gleich Null auch x gleich Null ist, so wird

$$\frac{-1}{a - b}\,(\log\text{nat}\,b - \log\text{nat}\,a) = \text{konst.},$$

oder

$$\frac{1}{(a - b)\,t}\,\log\text{nat}\,\frac{(a - x)\,b}{(b - x)\,a} = k.$$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 369.
[2]) Ebenda **20**, 16.
[3]) Ebenda **26**, 273. S. dazu F. G. Cottrell, Zeitschr. physik. Chem. **42**, 426.

Verwendet man äquivalente Mengen der reagierenden Stoffe, so kann a gleich b gesetzt werden, und die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)$$

geht in die einfachere

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$$

über, die nach der Integration die Form

$$\frac{x}{t\,(a-x)\,a} = k$$

annimmt.

Der wichtigste hierher gehörige Fall ist die von Warder[1]) experimentell untersuchte Verseifung der Ester

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

Die quantitative Bestimmung des Reaktionsverlaufes konnte durch Titration der freien Base verfolgt worden (a = 16,00):

t	$\frac{x}{t\,(a-x)}$	k a
5	0,563	0,113
15	1,601	0,107
25	2,705	0,108
35	3,69	0,106
55	6,94	0,108
120	13,55	0,113
		Mittel 0,109

Da die Verseifung nicht nur durch Natronlauge bewirkt werden kann, sondern durch alle Basen hervorgerufen wird, so muss die Wirkung nicht den variierenden Kationen, sondern den stets gleichen OH'-Ionen zugeschrieben werden. Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur der Base abhängt; die Prüfung dieser Frage ergab das nach der elektrolytischen Dissociationstheorie leicht einzusehende Resultat, dass die Wirkungen verschiedener Basen ihren Dissociationsgraden entsprechen. Es ist also nicht die gesamte Basenkonzentration an der Reaktion beteiligt,

[1]) Ber. **14**, 1361. Später wurde der gleiche Gegenstand eingehend studiert von van't Hoff, Ostwald, Reicher, Arrhenius, Euler, Wegscheider u. a.

sondern nur der dissociierte Bruchteil. Uebereinstimmend mit dieser Auffassung zeigte sich, dass schwache Basen durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze stark in ihrer Wirkung geschwächt werden, weil nach S. 368 ein Ueberschuss des Kations eine Verminderung der wirksamen Anionen zur Folge haben muss. Bei starken Basen, die ebenso wie ihre Salze fast völlig dissociiert sind, ist dieser Einfluss dagegen kaum zu bemerken. Auch Nichtelektrolyte beeinflussen die Verseifungsgeschwindigkeit, und zwar wirken dieselben verlangsamend. Diese Wirkung beruht wahrscheinlich meistens auf der durch den Zusatz veränderten Natur des Lösungsmittels, manchmal wohl auch auf der Bildung chemischer Produkte [1]).

Die Verseifung von Estern kann ausser durch Basen auch durch Säuren bewirkt werden, wobei es auffällig ist, dass die durch letztere hervorgerufene Verseifung viel langsamer als die durch Basen bewirkte vor sich geht. Die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester derselben Säure wird durch Säuren in fast gleichem Masse, durch Basen dagegen in sehr verschiedenem Grade beeinflusst, wie die folgende Tabelle lehrt [2]):

	Reaktionsgeschwindigkeit durch	
	HCl	NaOH
Methylessigsäureester . .	0,0066	9,66
Aethylessigsäureester . .	0,0068	6,38
Propylessigsäureester . .	0,0067	5,31

Auch andere bimolekulare Reaktionen sind häufig untersucht worden und haben stets eine genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis ergeben.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen den Gleichungen der mono- und der bimolekularen Reaktionen ist der, dass die Konstanten der ersteren unabhängig von den gewählten Konzentrationseinheiten sind, während die der letzteren sich mit den Masseinheiten ändern [3]). Bei der Gleichung der monomolekularen Reaktion

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$$

wird bei Aenderung der Masseinheit auf das n-fache die Gleichung

$$\frac{1}{t} \log \frac{n\,a}{n\,a-n\,x} = k,$$

[1]) C. Kullgren, Zeitschr. physik. Chem. **37**, 613.
[2]) van't Hoff, Études 123.
[3]) Ebenda 83.

was, da sich n kürzen lässt, dasselbe wie anfangs ergibt. Die Gleichung der bimolekularen Reaktion

$$\frac{1}{t} \log \frac{x}{(a-x)\,a} = k$$

nimmt unter denselben Verhältnissen die Form

$$\frac{1}{t} \log \frac{n\,x}{n\,(a-x)\,n\,a} = k$$

an, wo bei der Ausrechnung noch n im Nenner bleibt, so dass

$$\frac{1}{t} \log \frac{x}{(a-x)\,a} = n\,k$$

wird; die Konstante ist also in diesem Falle geändert worden.

Trimolekulare Reaktionen werden durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)\,(c-x)$$

bestimmt. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass die bei der Umsetzung beteiligten Stoffe in äquivalenten Mengenverhältnissen vorhanden sind, so geht dieser Ausdruck in

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^3$$

über, woraus unter Berücksichtigung der Beziehung, dass für t gleich Null auch x gleich Null ist, durch Integration die Gleichung

$$\frac{1}{t} \frac{x\,(2a-x)}{2a^2\,(a-x)^2} = k$$

folgt.

Ein Beispiel für diesen Fall fand Noyes[1]) in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Zinnchlorür

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

0,0625 normal $Sn^{\cdot\cdot}$ und 0,0625 normal $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

t	x	a − x	k
1′	0,01434	0,04816	88
1¾	0,01998	0,04252	85
3	0,02586	0,03664	81

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 546.

0,0625 normal $Sn^{\cdot\cdot}$ und 0,0625 normal $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

t	x	a — x	k
4½	0,03076	0,03174	82
7	0,03612	0,02638	84
11	0,04102	0,02148	87
17	0,04502	0,01748	89
25	0,04792	0,01458	89
40	0,05058	0,01192	85

Ebenso sind nach van't Hoff[1]) die Bildung von Cyamelid aus Cyansäure, nach Noyes und Watson[2]) die Einwirkung von Kaliumchlorat und Eisenchlorür, nach Noyes und Cottle[3]) die Reaktion zwischen Silberacetat und Natriumformiat und nach Pomeranz[4]) die Einwirkung von Natronlauge auf Benzaldehyd durch die Gleichung einer trimolekularen Reaktion bestimmt[5]). Unter den Gasreaktionen wird als Beispiel einer trimolekularen Umsetzung von Bodenstein[6]) die Bildung des Knallgases

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

erwähnt, bei der allerdings infolge der Einwirkung der Gefässwandungen mannigfache Störungen auftreten[7]).

Sonst sind aber trimolekulare Reaktionen nur selten zur Beobachtung gelangt. Fast stets zeigte es sich, dass da, wo trimolekulare Reaktionen zu erwarten waren, der Reaktionsverlauf einer niedrigeren Ordnung folgte, indem bei der Ausrechnung der Gleichung einer trimolekularen Reaktion sich keine Konstanz ergab, während sich eine solche zeigte, wenn die Gleichung niedriger molekularer Reaktionsverlaufe ausgerechnet wurde. Es muss daraus geschlossen werden, dass die Neigung zu komplizierten Reaktionsvorgängen nur gering ist, und dass, wo komplizierte Reaktionen auftreten, der Gang dadurch ver-

---

[1]) Vorlesungen 191.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 123. Siehe auch Hood, Phil. Mag. [5] **6**, 8, **20**.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **27**, 579.

[4]) Monatsh. f. Chem. **21**, 389.

[5]) Siehe auch Schwicker, Zeitschr. physik. Chem. **16**, 303, Schükarew, ebenda **38**, 353.

[6]) Ebenda **29**, 665.

[7]) V. Meyer, Lieb. Ann. **264**, 85; **269**, 49; Ber. **28**, 2804; van't Hoff, Etudes 52. Aus demselben Grunde eignen sich Gasreaktionen überhaupt wenig zum Studium von Reaktionsgeschwindigkeiten.

einfacht wird, dass die Reaktion in Abteilungen stufenweise verläuft [1]). So geht z. B. die Verseifung von Estern zweibasischer Säuren nicht trimolekular, sondern bimolekular vor sich, wie die richtige Anwendung der für bimolekulare Reaktionen abgeleiteten Gleichung auf diesen Vorgang beweist [2]). Es muss also die Reaktion der Esterverseifung einer zweibasischen Säure nicht folgendermassen geschrieben werden:

$$R''(C_2H_5)_2 + 2NaOH = R''Na_2 + 2C_2H_5OH,$$

sondern vielmehr

$$R''(C_2H_5)_2 + NaOH = R''NaC_2H_5 + C_2H_5OH$$

und

$$R''NaC_2H_5 + NaOH = R''Na_2 + C_2H_5OH.$$

Ebenso verläuft die Verseifung der Fette nicht tetramolekular, sondern stufenweise dreimal bimolekular [3]).

Nicht selten scheint es, als wenn die Ordnung des Reaktionsverlaufes nicht durch die Anzahl der reagierenden Molekeln, sondern durch die Anzahl der reagierenden Stoffe bestimmt wäre. So fand z. B. Price [4]), dass die Umsetzung zwischen Kaliumpersulfat und Jod

$$K_2S_2O_8 + 2KJ = 2K_2SO_4 + J_2$$

nicht trimolekular, sondern bimolekular verläuft.

Vorgänge, die einer tetramolekularen Reaktionsordnung entsprechen, sind kaum sicher beobachtet worden; doch sollen die Umsetzung von Bromwasserstoffsäure und Bromsäure bei Gegenwart von viel überschüssiger Säure

$$2H^{\cdot} + Br' + BrO_3' = HBrO + HBrO_2$$ [5])

und die Bromierung des Benzols bei Gegenwart von Jod als Katalysator [6]) den Gleichungen einer tetramolekularen Umsetzung entsprechen [7]).

---

[1]) Ueber die Geschwindigkeit stufenweiser Reaktionen siehe Esson, Phil. Transact. **156**, 216. Ostwald, Lehrb. II, 2, 277. Walker, Proc. R. Soc. Edinburgh 1897/98, 23. Wegscheider, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 593

[2]) Knoblauch, ebenda **26**, 96.

[3]) Geitel, Journ. prakt. Chem. [2] **55**, 429; **57**, 113. Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 1107.

[4]) Zeitschr. physik. Chem. **27**, 474.

[5]) Judson und Walker, Journ. Chem. Soc. **1898**, 410.

[6]) Bruner, Zeitschr. physik. Chem. **41**, 513.

[7]) S. a. J. Skobai, ebenda **44**, 319.

Andere Umsetzungen derart oder gar noch höher molekulare Reaktionen konnten nicht beobachtet werden und sind nach dem Gesagten auch nicht sehr wahrscheinlich.

Man kann sich diese Erscheinung durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung plausibel machen. Zum Zustandekommen einer bimolekularen Reaktion ist das Zusammentreffen von zwei Molekeln nötig, das natürlich leicht vorkommt, so dass bimolekulare Reaktionen sehr häufig sein werden. Zur trimolekularen Reaktion gehört das Zusammentreffen von drei Molekeln, das viel schwieriger erreicht werden kann, so dass trimolekulare Reaktionen sich nur selten vollziehen werden. Für noch höher molekulare Reaktionen wird ein Zusammentreffen von noch mehr Molekeln nötig, das noch weniger wahrscheinlich ist, und wodurch den komplizierten Reaktionsvorgängen eine Grenze gesetzt scheint.

Durch die richtige Anwendung der Reaktionsgleichungen ist man nun in der Lage, die Ordnung einer Reaktion zu bestimmen. Die eine Möglichkeit, den Reaktionsmechanismus zu erkennen, ist die, dass man in die Gleichung der verschiedenen Ordnungen die bestimmbaren umgesetzten Stoffmengen und entsprechenden Zeiten einsetzt und probiert, in welcher der Reaktionsgleichungen die gefundenen Werte zu einer Konstanten führen. Die Zersetzung des Arsenwasserstoffs [1]) z. B. könnte man entsprechend der Vieratomigkeit der Arsengasmolekeln zu schreiben geneigt sein:

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

Wäre der Reaktionsverlauf wirklich derart, dann müsste eine tetramolekulare Reaktion vorliegen. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit entsprach aber der Gleichung einer monomolekularen Reaktion, woraus hervorgeht, dass jede Molekel Arsenwasserstoff für sich zerfällt und erst nach beendetem Zerfall ein Zusammentreten der Atome zu neuen Molekeln stattfindet.

Die zweite Möglichkeit zur Entscheidung über die Zahl der reagierenden Molekeln ist folgende:

Ist diese Zahl x, so wird bei der Konzentration c die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k\,c^x$$

---

[1]) van't Hoff, Etudes, deutsch von Cohen, II. Aufl. 2.

sein; bei der Konzentration c_1 ist dieselbe

$$v_1 = k\, c_1^{x}.$$

Durch Division wird

$$\frac{v}{v_1} = \frac{c^x}{c_1^{\,x}},$$

$$\log \frac{v}{v_1} = x \log \frac{c}{c_1},$$

$$x = \log \frac{v}{v_1} \frac{c_1}{c}.$$

Noyes[1]) ist der Meinung, dass dieser letztere Weg der einzig sichere ist, da nach der ersteren Methode infolge des stufenweisen Verlaufes von Reaktionen nicht selten Täuschungen auftreten können. Diese Methode ist auch für die nicht seltenen Fälle von Reaktionsvorgängen brauchbar, bei denen ein Reaktionsmechanismus durch Nebenreaktionen, die im Verlauf der Umsetzung auftreten, gestört wird.

In den bis hierher besprochenen Fällen hatte die Seite 389 gemachte Voraussetzung gegolten, dass die Reaktionen nach einer Richtung hin praktisch bis zu Ende verlaufen; geht man von dieser Voraussetzung ab, so erhält man die kompliziertere Gleichung für den Reaktionsverlauf einer monomolekularen Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k_1(b + x);$$

für eine bimolekulare Umsetzung gilt

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(a_1 - x) - k_1(b + x)(b_1 + x)$$

u. s. w.

Ein Beispiel einer umkehrbaren monomolekularen Reaktion ist die Seite 362 erwähnte von Küster untersuchte Umlagerung des Hexachlor-α-Keto-β-R-pentens in das Hexachlor-α-Keto-γ-R-penten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wenn man die Anfangskonzentration gleich 1 und die umgesetzte Menge gleich x setzt,

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x) - k_1 x.$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 118; **19**, 599.

Durch Integration wird diese Gleichung in die Form

$$\frac{1}{t} \log \frac{1}{1-\left(1+\frac{k_1}{k}\right) x} = K$$

gebracht. Durch Untersuchung des sich schliesslich bildenden Gleichgewichtes zwischen den beiden Pentenen findet man das Verhältnis der beiden Konstanten k_1 und k zu 1,591 (s. Seite 362). Setzen wir diesen Wert in die Gleichung ein, so finden wir folgende Konstanz der obigen Gleichung:

t	x	K
0,5h	0,022	0,0510
1	0,046	0,0551
1,5	0,066	0,0543
2	0,085	0,0540
3	0,114	0,0507
4	0,148	0,0525

Ein Beispiel einer bimolekularen umkehrbaren Reaktion liefert die Esterbildung, die, wie anfangs bei den Gleichgewichtszuständen in homogenen Systemen ausgeführt wurde, zu einem Gleichgewicht führt, in welchem Säure, Alkohol, Ester und Wasser nebeneinander bestehen. Geht man von einem Mol Alkohol und einem Mol Säure aus, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)(1-x) - k_1 x \cdot x = k(1-x)^2 - k_1 x^2.$$

Die Konstante des Gleichgewichtes, d. h. das Verhältnis von k und k_1, ist nach Seite 358 gleich 4, und nach Einsetzung dieses Wertes ergibt sich durch Integration die Formel

$$^4/_3 (k - k_1) = \frac{1}{t} \log \frac{2-x}{2-3x}.$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt einen konstanten Wert dar. Die Richtigkeit dieser Formel wurde von Guldberg und Waage[1]) derart geprüft, dass sie aus einem Beispiele den Wert $^4/_3 (k - k_1)$ ausrechneten, und unter Zuhilfenahme desselben für verschiedene Zeiten die umgesetzten Estermengen x berechneten. Es ergaben sich

[1]) Journ. prakt. Chem., N. F. 19, 69.

folgende Zahlen, die mit den von Berthelot und St. Gilles[1]) beobachteten in guter Uebereinstimmung stehen:

t	x (berechnet)	x (beobachtet)
41′	0,190	0,200
103′	0,365	0,345
167′	0,472	0,474
190′	0,499	0,496

Die Esterbildung ist auch noch in einer anderen einfacheren Form zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes herangezogen worden[2]). Setzen wir zu grossen Mengen Wasser und Alkohol kleine Mengen Säure, so kann man die bei der Reaktion beteiligten Mengen Wasser und Alkohol als konstant ansehen. Die Gleichung der Reaktion nimmt dann die einfachere Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k_1 x$$

an, worin a die Anfangskonzentration der Säure und x die umgesetzte Menge bedeuten. Auch in dieser Form hat sich die Geltung des Massenwirkungsgesetzes erweisen lassen[3]).

Vor kurzer Zeit hat Schenk[4]) durch Betrachtungen über den Verlauf umkehrbarer Reaktionen die Frage nach dem Verhältnis von rotem und gelbem Phosphor zur Entscheidung gebracht. Der rote und der gelbe Phosphor wandeln sich in Lösungen von Phosphortribromid bei 170—180° mit messbarer Geschwindigkeit bis zu einem Gleichgewichte ineinander um. Ist der rote Phosphor eine isomere Form des gelben, so muss die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gleichung einer monomolekularen Reaktion entsprechen, indem jede Molekel der einen Phosphorart sich in eine Molekel der isomeren Modifikation umwandeln müsste. Ist dagegen der rote Phosphor ein

[1]) Siehe Seite 351, Anmerkung.

[2]) Kistiakowsky, Wied. Beiblätter **1891**, 295. Siehe auch Knoblauch, Zeitschr. physik. Chem. **22**, 268.

[3]) Ueber die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Esterbildung und -verseifung von der Natur der Säuren, siehe die Esterregel von V. Meyer, Ber. **27**, **28**, **29**; siehe auch Brühl, Wegscheider, Goldschmidt, ebenda. Die verschiedene Geschwindigkeit, mit der sich optisch aktive Säuren und Alkohole verestern, kann zur Spaltung von Racemkörpern dienen. Markwald und Mc. Kenzie, Ber. **32** und **34**.

[4]) Ber. **35**, 351. **36**, 979.

Polymeres des gelben, dann müssen mehrere Molekeln der gelben Form sich in eine Molekel der roten umlagern, und die Umwandlungsgeschwindigkeit muss einer polymolekularen Reaktion entsprechen. Die Anwendung der Gleichungen über die Kinetik umkehrbarer Reaktionen führt zu dem Ergebnis, dass der rote Phosphor eine polymere Form des gelben ist.

Ausser in diesen Beispielen ist die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit noch in zahlreichen Fällen geprüft und die Richtigkeit des Massenwirkungsgesetzes dargethan worden. Gelegentliche Abweichungen liessen sich stets auf Anomalien der Reaktionsvorgänge zurückführen. Nicht selten spielt sich nämlich der Reaktionsmechanismus in anderer Weise ab, als a priori angenommen wurde, wie z. B. in den Seite 397 erwähnten Beispielen, wo kompliziertere Reaktionen in mehrere einfache zerlegt werden. In diesen Fällen ist eine scheinbare Differenz zwischen Theorie und Erfahrung vorhanden. Eine andere Möglichkeit derartiger Abweichungen liegt darin, dass verschiedene Stoffe ausser nach der zu messenden Hauptreaktion noch nach mehreren Nebenreaktionen sich vereinigen können, und dann die berechneten Werte nicht mit den Thatsachen übereinstimmen.

Infolge dieser Störungen darf man nur sehr vorsichtig Schlüsse aus den Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit über die Konstitution der reagierenden Stoffe ziehen. So konnten z. B. Abegg und Herz[1]) zeigen, dass bei der Einwirkung von Borsäure und Flusssäure die umgesetzten Mengen nach den verschiedensten Gleichungen zu Konstanten führen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wie unsere Gleichungen darthun, abhängig von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe und einem Faktor, der mit k bezeichnet wurde. Soll eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden, so kann diese Variation entweder durch eine Variation der Konzentrationen oder durch Veränderung von k erzielt werden. Es ist klar, dass die Konzentrationen praktisch nur innerhalb gewisser Grenzen variiert werden können, so dass Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Veränderungen der Konzentrationen ebenfalls nur innerhalb dieser Grenzen erreichbar sind. Viel mannigfacher dagegen gestaltet sich die Variation von k, und es soll jetzt die Abhängigkeit dieses Faktors von äusseren Einflüssen untersucht werden: Lösungsmittel, Gegenwart von

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 129.

Fremdkörpern, Temperatur und Druck sind häufig von grosser Wirkung [1]).

Was zunächst den Einfluss des Lösungsmittels betrifft, so hat Cohen [2]) nachweisen können, dass bei Gasreaktionen verdünnende indifferente Gase die Reaktionsgeschwindigkeit nicht verändern. Bei Reaktionen in flüssigen Systemen ist das Lösungsmittel dagegen von grosser Bedeutung. Im allgemeinen lässt sich über diesen Einfluss sagen, dass Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit um so mehr erhöhen, je grösser ihre dissociierende Kraft auf die reagierenden Körper ist, d. h. je mehr die reagierenden Körper in dem Lösungsmittel in ihre Ionen zerfallen [3]).

Ungemein interessant, wenn auch noch nicht aufgeklärt, ist der Einfluss, welchen Fremdkörper auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben in der Lage sind. Bereits auf Seite 391 wurde darauf aufmerksam gemacht, dass manche Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Anwesenheit gewisser an den Reaktionen nicht dauernd beteiligten Stoffe sehr verändert werden können, die den Namen Katalysatoren führen. Häufig genügen bereits minimale Mengen derselben, um eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu veranlassen [4]). Man kann zwischen positiven und negativen Katalysatoren unterscheiden, d. h. solchen, die beschleunigend, und solchen, die verzögernd auf Reaktionen einwirken [5]). Die ersteren sind die häufigeren und wichtigeren; nicht selten ist es, dass Reaktionen überhaupt erst durch die Anwesenheit von Katalysatoren vor sich zu gehen scheinen, weil ohne den Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit so klein ist, dass sie praktisch gleich Null gesetzt werden kann. Stets aber muss an der Anschauung festgehalten werden, dass Katalysatoren nur bei solchen Vorgängen wirken, die auch ohne dieselben freiwillig — wenn auch sehr langsam — verlaufen können. Wenn ein Katalysator eine zu einem Gleichgewicht führende Reaktion beschleunigt, so muss auch die entgegengesetzte Umwandlung eine gleiche Beschleunigung erfahren. Der Betrag der katalytischen Beeinflussung ist in erster Annäherung

---

[1]) Ueber den Einfluss des Lichtes, siehe Zeitschr. physik. Chem. Goldberg **41**, 1 und Wildermann **41**, 87.

[2]) Ebenda **25**, 383.

[3]) Siehe auch Brühl, ebenda **30**, 1. Menschutkin, ebenda **34**, 157. Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmittelgemengen siehe Hemptinne und Bekaert, ebenda **28**, 225; **31**, 35.

[4]) Bigelow, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 193.

[5]) Ueber die Einteilung der Katalysatoren siehe Brode, ebenda **37**, 257.

der Konzentration des Katalysators proportional. Die Wirkung eines Katalysators kann durch die Gegenwart eines zweiten vermehrt werden. Eine besondere Klasse von Katalysatoren bilden die im Organismus thätigen Enzyme und Fermente, welche den Eiweissstoffen nahe stehen und viele der wichtigsten Lebensvorgänge beeinflussen. Dass die allgemeinen Gesetze der Enzyme und Katalysatoren entsprechend sind, ist besonders durch Bredig[1]) erwiesen worden. Eine ausreichende Erklärung für die Erscheinungen der Katalyse ist noch nicht vorhanden[2]).

Der Einfluss der Temperatur wirkt bei allen zu einem Gleichgewicht strebenden Reaktionen derart, dass einem Steigen der Temperatur auch ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Es hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedensten Reaktionen verdoppelt bis verdreifacht[3]). Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit mancher Reaktionen so klein geworden, dass sie gar nicht mehr vor sich zu gehen scheinen[4]).

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist für Reaktionen in flüssigen Systemen sehr gering, da ja der Einfluss des Druckes auf Flüssigkeitsvolumina auch nur sehr klein ist. Dagegen muss der Druck bei Gasreaktionen in Betracht gezogen werden. Bei monomolekularen Gasreaktionen von der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

werden bei einer Veränderung des Druckes von p auf n p alle Gaskonzentrationen in gleicher Weise n-mal so gross werden, so dass keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Bei einer bimolekularen Gasreaktion

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

werden aber die Konzentrationsänderungen bei einer Verstärkung des Druckes auf das n-fache um das n^2-fache steigen, und die Reaktions-

---

[1]) Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

[2]) In häufigen Fällen ist die Annahme sogenannter „Zwischenreaktionen" für die Reaktionsbeschleunigung nicht unwahrscheinlich.

[3]) van't Hoff, Vorlesungen 225. Ueber aussergewöhnlich kleine Temperaturkoeffizienten bei photochemischen Reaktionen s. Goldberg l. c.

[4]) Pictet, Chem. Ztg. 19, 125 und an anderen Stellen.

geschwindigkeit wird vermehrt sein. Ebenso muss auch bei höher molekularen Reaktionen eine Verstärkung des Druckes eine vergrösserte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben, und es lässt sich allgemein sagen, dass bei einer Reaktion zwischen n Molekeln die Geschwindigkeiten sich verhalten, wie die $n-1$ten Potenzen des Druckes.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Reaktionen, die in homogenen Systemen verlaufen. Ueber den Reaktionsverlauf in heterogenen Systemen ist nur wenig Allgemeines zu sagen, da hier die Wirkung der Grenzoberflächen von grosser Bedeutung ist. Bei den wichtigen Reaktionen, die sich zwischen festen Phasen und Flüssigkeiten abspielen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit ungemein von der Grösse der Oberflächen abhängen. Wenn z. B. ein sehr grosses Metallblech der Einwirkung einer Säure ausgesetzt wird, so wird die Auflösung sehr schnell vor sich gehen, da sehr viele Punkte vorhanden sind, an denen die Säure ihren Angriff beginnen kann. Ein kompaktes Stück desselben Metalls, aber mit kleiner Oberfläche, wird sich in derselben Säure nur langsam auflösen, weil die Zahl der Angriffspunkte für die Säure viel geringer ist. Spring[1]) konnte sogar bei der Auflösung von Doppelspat in Säuren nachweisen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit auf den krystallographisch verschiedenen Flächen verschieden ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also in solchen Fällen nicht nur von den Konzentrationen und einer Konstanten abhängen, sondern auch von der jeweiligen Oberfläche, so dass die allgemeine Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit die Form

$$\frac{dx}{dt} = k\,O\,(a-x)$$

annehmen muss, wo O den Einfluss der Oberfläche zum Ausdruck bringt. Eine Konstanz ist also nur so lange zu erwarten, als O, d. h. die Oberfläche konstant bleibt; jeder Oberfläche muss ein anderer Wert der Konstanten entsprechen, wodurch natürlich die Bedeutung der Reaktionskonstanten sehr erheblich vermindert wird.

Unter dieser Voraussetzung, nämlich der Gleichhaltung der Oberfläche, ist bei der Auflösung eines Metalles in Säuren in der That die Geltung des Massenwirkungsgesetzes nachgewiesen worden[2]).

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 209; **2**, 13. Siehe auch Boguski, ebenda **1**, 558.

[2]) Boguski, Ber. **9**, 1646 und **10**, 34. Siehe auch die kompliziertere Auffassung von Ericson-Aurén und Palmaer, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 1.

Derselben Gleichung soll auch nach Carrara und Zopellari[1]) die Zersetzung einiger Haloide durch Wasser (z. B. PCl_3, PBr_3, SO_2Cl_2 etc.) entsprechen.

Interessant ist auch eine empirische Konstante, die Löwenherz[2]) bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf organische Verbindungen aufgefunden hat, und die er als Nutzeffekt bezeichnet:

$$\frac{1}{Na} \log \frac{a}{a-x} = k.$$

Hierin bedeuten Na die zur Zersetzung verbrauchte Natriummenge, a die Anfangskonzentration und x die verbrauchte Menge der organischen Verbindung. Dieser als konstant gefundene „Nutzeffekt" ist der Gleichung einer monomolekularen Reaktion völlig analog gebaut.

Zum Schluss seien noch die Resultate erwähnt, die Goldschmidt und Messerschmidt[3]) bei der Betrachtung solcher Reaktionen gefunden haben, die zwischen mehreren flüssigen Phasen verlaufen. Zur Untersuchung wurde die Verseifung des Aethylacetats in wässriger Lösung bei Gegenwart von Benzol gewählt, wobei unter Annahme einiger Korrekturen (infolge der Umkehrbarkeit der Reaktion bei Gegenwart von Benzol) dieselbe Konstante einer bimolekularen Reaktion gefunden wurde, wie bei den Verseifungsversuchen im homogenen Systeme.

Wir sind am Ende unserer Betrachtungen über das Massenwirkungsgesetz und seine Erfolge angelangt. Vieles ist durch die Ueberlegungen und Methoden der physikalischen Chemie geschaffen worden; vieles steht noch zu erwarten. Wenn wir uns nach dem Grunde dieser Erfolge fragen, so ist derselbe in der ungemein sorgsamen Beobachtung vieler quantitativen Versuche zu finden, welche die Frage: „Wie verlaufen chemische Reaktionen" zu beantworten suchten. Kopp hat die Zeit von Lavoisier an als das Zeitalter der quantitativen Chemie bezeichnet; wir sehen, dass auch das hier abgehandelte verhältnismässig junge Gebiet unserer Wissenschaft seine Existenz und Blüte derselben Geistesrichtung verdankt, die überhaupt unsere moderne Chemie geschaffen hat.

Die vorstehenden Ausführungen bilden den wesentlichsten Inhalt eines Kollegs über Verwandtschaftslehre, das ich im Sommersemester

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 483; ref. Ber. **29**, 624.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 401; **33**, 477 ff.
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **31**, 235.

1902 an der Universität Breslau gehalten habe. Das Gebiet der chemischen Mechanik und Kinetik ist in den bekannten Büchern von van't Hoff, Nernst und Ostwald bereits ausführlich und anregend behandelt. Ich habe dieselben (besonders das Nernstsche Lehrbuch) bei meinen Vorlesungen sehr viel benutzt. Wenn ich trotzdem meine Vorträge drucken lasse, so geschieht es deshalb, weil ich glaube, dass ich durch Erwähnung nur der allerwichtigsten Forschungsergebnisse eine so grosse Einfachheit der Darstellung erreicht habe, dass die Monographie den weitesten Kreisen der Chemiker verständlich sein wird. Damit hoffe ich der Verbreitung der physikalischen Chemie einen kleinen Dienst zu erweisen.

Die Nitrosoverbindungen.

Von

Dr. Julius Schmidt,
Privatdozent an der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart.

Nitrosoverbindungen sind Körper, welche die einwertige Nitrosylgruppe (—NO) enthalten. Dieselbe kann in Verbindung treten mit Kohlenstoff, so dass Nitrosokohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge entstehen, oder mit Stickstoff, wobei Nitrosamine resultieren [1]). Während Nitrosamine [2]) R.N.NO, Nitrososubstitutionsprodukte aromatischer Amine wie Nitrosodimethylanilin [3]) ON.C_6H_4.$N(CH_3)_2$ und Nitrosophenole [4]) schon seit langem bekannt und in vielen Punkten eingehend untersucht sind, hat man gründliche Kenntnisse der Nitrosokohlenwasserstoffe erst in neuerer Zeit erlangt. Es scheint mir von Interesse zu sein, dass insbesondere diese neueren Errungenschaften einheitlich und übersichtlich zusammengefasst werden, und ich unterziehe mich dieser Aufgabe um so lieber als ich auf dem in Frage kommenden Gebiete auch experimentell thätig bin.

Aus den zahlreichen Arbeiten über Nitrosamine und sonstige Nitrosoverbindungen werde ich hauptsächlich diejenigen Ergebnisse herausgreifen, welche allgemeineres theoretisches Interesse besitzen, während die Fülle der Thatsachen, die als empirisches Allgemeingut bereits in die Lehrbücher übergegangen sind, nicht in dem Rahmen eines Vortrages zu behandeln ist.

Dementsprechend werde ich den Vortrag in folgende Kapitel und Abschnitte gliedern:

---

[1]) Ist die Nitrosogruppe mit Sauerstoff verknüpft, so resultieren die Salpetrigsäureester R—O—NO, die hier nicht weiter zu berücksichtigen sind.

[2]) Wertheim, Ann. d. Chem. **127**, 75; Geuther, ebenda **128**, 151; Heintz ebenda **138**, 300.

[3]) u. [4]) Baeyer und Caro, Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 809, 963 [1874].

I. Kapitel.

Aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe.
Geschichtliches.
Allgemeine Bildungsweisen derselben.
Bildungsweisen der Pseudonitrole.
Polymerie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen.
Bisnitrosylverbindungen.
Desmotropie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen.

II. Kapitel.

Aromatische Nitrosokohlenwasserstoffe.
Geschichtliches und Bildungsweisen.
Eigenschaften und Reaktionen.

III. Kapitel.

Nitrosamine und sonstige Nitrosoverbindungen.
Allgemeine Charakteristik der Nitrosamine.
Ueber Beziehungen zwischen Nitroso- und Diazoverbindungen.
Primäre Nitrosamine und Antidiazohydrate.
Sekundäre Nitrosamine und Antidiazotate.
Acylnitrosamine (Nitrososäureanilide) und Diazoverbindungen.
Die Nitrosoverbindungen der primären, sekundären und tertiären aromatischen Amine.
Kondensation von Nitrosoverbindungen aromatischer Amine mit Methylenderivaten.
Nitrosophenole und Nitrosonaphtole.
Nitrosobenzaldehyde und Nitrosobenzoësäuren.

IV. Kapitel.

Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe.

I. Kapitel.

Aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe.

Geschichtliches[1]).

Viele Jahre hindurch hat sich V. Meyer[2]) vergebens bemüht, durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitrosoverbindungen zu erhalten. Diese Versuche führten aber stets zu Isonitrosokörpern, d. h. überall da, wo man

[1]) Man vergl. O. Piloty, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 218 [1898].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 3067 [1882]; **16**, 610 [1883].

die Gruppe CH . NO erwarten konnte, entstand der Komplex C:N.OH. Auf die Methingruppe wirkte salpetrige Säure entweder gar nicht ein oder unter Einleitung komplizierter Reaktionen. V. Meyer kam deshalb zu der Ueberzeugung, dass in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, die Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthielten, bestehe[1]).

Er war deshalb lange Zeit geneigt, entgegen seiner ursprünglichen Ansicht darüber, die ersten von ihm entdeckten Repräsentanten aliphatischer Nitrosokohlenwasserstoffe, die Pseudonitrole[2]), $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$ nicht für wahre Nitrosokörper zu halten.

Doch ist diese Auffassung V. Meyers alsbald hinfällig geworden durch die Gewinnung einer allerdings zunächst beschränkten Anzahl von Substanzen, welche unzweifelhaft als wahre Nitrosokörper angesehen werden mussten. A. v. Baeyer[3]) erhielt durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Terpineolacetat das Terpineolacetatnitrosochlorid und J. Thiele[4]) durch die Einwirkung desselben Reagenzes auf Tetramethyläthylen eine analoge wahre Nitrosoverbindung. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen veranlassten v. Baeyer[5]), dieselben ebenso wie die Pseudonitrole V. Meyers als wahre Nitrososubstanzen aufzufassen und damit, im Gegensatz zu V. Meyer, die Frage nach der Existenzfähigkeit wahrer Nitrosokörper im bejahenden Sinne zu entscheiden.

Die Kenntnis der aliphatischen Nitrosoverbindungen blieb aber immerhin vorerst auf wenige Substanzen beschränkt, die ausserdem alle neben der Nitrosogruppe noch andere negative Substituenten enthielten.

Erst in neuerer Zeit hat O. Piloty in Gemeinschaft mit seinen Schülern[6]) allgemeinere Methoden zur Gewinnung von Nitrosoverbindungen ausgearbeitet, die im folgenden noch eingehend besprochen werden. Einstweilen sei nur hervorgehoben, dass Piloty in Ueber-

[1]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1293 [1888].

[2]) Ann. d. Chem. **175**, 120.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 445 [1894].

[4]) Ebenda pag. 454.

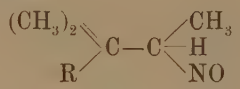
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 650 [1895].

[6]) O. Piloty, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1559 [1896]; **31**, 218, 452, 1878 [1898]; Piloty und Ruff, ebenda pag. 221, 457; Piloty und Schwerin, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1863, 1870; Piloty, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3090 [1902]; Piloty und Stock, ebenda pag. 3093; Piloty und Steinbock, ebenda pag. 3101.

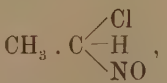
einstimmung mit dem vorstehend erwähnten Satz von Viktor Meyer aus seinen Untersuchungen zunächst den Schluss zog[1]), dass eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur den Körpern eigen sei, welche den Stickstoff an ein im übrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.

Man hat demzufolge bei Konstitutionsbestimmungen in mehreren Fällen aus der Bildung einer Nitrosogruppe mit Sicherheit auf das Vorliegen eines tertiären Kohlenstoffatoms geschlossen.

Indessen nicht mit Recht. Denn ich[2]) habe neuerdings im Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat, -Nitrosochlorid und -Nitrosobromid, denen die allgemeine Formel



zukommt, Substanzen kennen gelehrt, welche die Nitrosogruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Kurze Zeit nachher haben O. Piloty und Steinbock[3]) Mitteilung gemacht über das Monochlornitrosoäthan,



eine Verbindung, bei der ebenfalls die Nitrosogruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom gebildet worden ist.

Somit ist jetzt der von V. Meyer aufgestellte, von Piloty häufig bestätigte Satz[4]) — „überall da, wo man die Gruppe CH.NO erwarten sollte, entsteht die Gruppe C:N.OH“ — nicht mehr haltbar. Auch solche aliphatische Nitrosoverbindungen können isoliert werden, deren (NO)-Gruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 219 [1898].

[2]) J. Schmidt, Ber. d. d chem. Ges. **35**, 2323, 2336, 3727, 3737 [1902]; **36**, 1765, 1768 [1905]. J. Schmidt und P. C. Austin, ebenda pag. 3721. Man vergl. auch A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2978, 4120 [1902].

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3101 [1902].

[4]) Derselbe ist in alle bekannteren Lehrbücher übergegangen. Man vergl. z. B. Lehrbuch d. organ. Chemie von A. Bernthsen, 8. Aufl. 1902 pag. 113.

Bildungsweisen der aliphatischen Nitrosokohlenwasserstoffe.

1. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf den Komplex (:C:NH.OH) wird, wie Piloty[1]) gezeigt hat, in manchen Fällen die wahre Nitrosogruppe gebildet, wenigstens bei Hydroxylaminderivaten, bei welchen der Stickstoff an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekuppelt ist. Haftet dagegen noch Wasserstoff an dem in Frage stehenden Kohlenstoffatome, so gibt derselbe zur Oximbildung Veranlassung.

Die Methode hat für die Gewinnung von Nitrosoverbindungen keine allgemeine Bedeutung erlangt.

2. Die Ueberführung der Isonitroso- in die Nitrosogruppe gelingt nach Piloty bei der Behandlung von Oximen mit Oxydationsmitteln, wie Brom in Pyridinlösung oder Chlor in salzsaurer Lösung; besonders dann, wenn bei dieser Reaktion das beteiligte Kohlenstoffatom gleichzeitig tertiär wird. So z. B. lässt sich durch das Formelbild:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{(CH_3)_2C:N.OH} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{Bromnitrosopropan}}{(CH_3)_2C\begin{matrix}NO\\Br\end{matrix}} + Br$$

die zwischen Acetoxin und Brom stattfindende Wechselwirkung veranschaulichen[2]).

Diacetonhydroxylamin gibt nach Harries und Jablonsky[3]) bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung das β-Nitrosoisopropylaceton:

$$(CH_3)_2:\underset{\displaystyle HN.OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_2.CO.CH_3 + HgO \rightarrow$$

$$(CH_3)_2.\underset{\displaystyle NO}{\overset{\displaystyle |}{C}}.CH_2.CO.CH_3 + H_2O + Hg$$

3. Anilin und seine Homologen lassen sich wie Bamberger und Tschirner gezeigt haben, durch Oxydationsmittel bestimmter Art in

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1560 [1896].

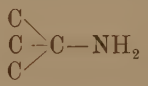
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 452 [1898]. Darstellung von Monochlornitrosoäthan aus Acetataldoxim siehe Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3113 [1902]. Es hat sich herausgestellt, dass die Reaktion zwischen Brom und Ketoximen bei Gegenwart von Pyridin wegen der charakteristischen und noch in grosser Verdünnung deutlich sichtbaren Farbenerscheinung der sich dabei bildenden Bromnitrosokohlenwasserstoffe zum Nachweis aliphatischer Ketone, speziell des Acetons, sich in ausgezeichneter Weise eignet (siehe pag. 415).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 549, 1371. Man vergl. auch Harries und Röder, ebenda pag. 1809; Bamberger und Seligmann, ebenda **36**, 697 [1903].

die entsprechenden Hydroxylamino-, Nitroso- und Nitroverbindungen[1]) verwandeln:

$$Ar.NH_2 \rightarrow Ar.NH.OH \rightarrow Ar.NO \rightarrow Ar.NO_2.$$

Diese Art des Oxydationsverlaufes — unabhängig vom aromatischen Charakter des Amins — ist nur durch die tertiäre Natur des aminierten Kohlenstoffatoms bedingt und daher auch, wie Bamberger und Seligmann[2]) an mehreren Beispielen gezeigt haben, aliphatischen Basen vom Typus



eigen.

$$\vdots C.NH_2 \rightarrow \vdots C.NH.OH \rightarrow \vdots C.NO.$$

Als Oxydationsmittel diente dabei die Carosche Lösung (Sulfomonopersäure). So konnten die genannten Autoren aus dem tertiären Butylamin das tertiäre Nitrosobutan, den einfachsten Vertreter der bisher bekannten Nitrosoparaffine, gewinnen:

$$(CH_3)_3C.NH_2 \rightarrow (CH_3)_3.C.NH.OH \rightarrow (CH_3)_3.C.NO.$$

Ist das aminierte Kohlenstoffatom nicht tertiärer, sondern primärer oder sekundärer Natur, so führt der Ablauf der Oxydation organischer Basen nicht zu Nitrosokörpern, sondern zu Oximen[3]).

$$.CH_2.NH_2 \rightarrow .CH_2.NH.OH \rightarrow .CH:N.OH$$
$$:CH.NH_2 \rightarrow :CH.NH.OH \rightarrow :C:N.OH.$$

4. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitrosoverbindungen können auch Nitroverbindungen gewählt werden. Man führt dieselben durch Reduktion mit Aluminiumamalgam zunächst in die entsprechenden Hydroxylaminderivate über und erhält durch darauffolgende Oxydation der letzteren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in befriedigender Ausbeute die Nitrosokörper. Die Methode ist bisher von Piloty und Ruff insbesondere zur Gewinnung von nitrososubstituierten, tertiären Alkoholen[4]) und ebensolchen einfachen Kohlen-

---

[1]) Bamberger und Tschirner, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1522 [1898]; **32**, 342, 1675 [1899]. Ueber die Oxydation des Anilins zu Nitroso- und Nitrobenzol s. a. Caro, Zeitschr. f. angew. Chem. Sept. 1898.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 685 [1903].

[3]) E. Bamberger und seine Schüler, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1522 [1898]; **32**, 1675 [1899]; **34**, 2262 [1901]; **35**, 4293, 4299 [1902]; **36**, 701 [1903].

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 221 [1898].

wasserstoffen [1]) der Fettreihe benützt worden. Folgendes Beispiel möge zur Erläuterung dienen:

$(CH_3CO \cdot OCH_2)_3C \cdot NO_2 \rightarrow (CH_3CO \cdot OCH_2)_3C \cdot NH \cdot OH \rightarrow$

Tertiäres Triacetyl-Nitro-Isobutylglycerin (Triacetyl-Methylol-2-nitro-2-propandiol-1,3.)

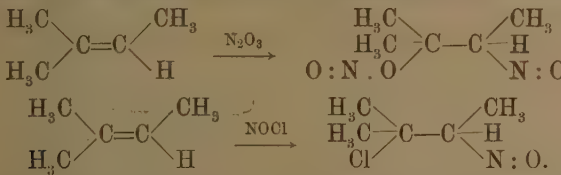
Tertiäres Triacetyl-Isobutyl-β-Hydroxylamin (Triacetyl-Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3.)

$(CH_3CO \cdot OCH_2)_3C \cdot NO$

Nitroso-Triacetylisobutylglycerin (Triacetyl-Methylol-2-nitroso-2-propandiol-1,3.)

5. Nitrosokohlenwasserstoffe, die neben der Nitrosogruppe noch andere Substituenten im Molekül enthalten, bilden sich durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid, Nitrosylbromid auf Alkylene [2]).

So z. B. erhielt J. Schmidt durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd bezw. von Nitrosylchlorid auf Trimethyläthylen das Trimethyläthylennitrosit (-nitrosonitrit) bezw. Trimethyläthylennitrosochlorid:



Diese beiden Verbindungen verdienen insofern besonderes Interesse, als bei ihrer Beschreibung durch J. Schmidt zum erstenmal die Existenzfähigkeit sekundärer aliphatischer Nitrosoverbindungen mit Bestimmtheit behauptet wurde [3]).

Zur Ergänzung des unter 2 Angeführten sei nunmehr noch besonders aufmerksam gemacht auf

Die Bildung der Bromnitrosokörper als Reaktion auf Ketone.

Die Bildung der Bromnitrosokörper bei der Einwirkung von Brom auf Ketoxime lässt sich, wie Piloty und Stock [4]) gefunden haben, gut als Reaktion auf Ketone verwenden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 457 [1898].

[2]) Man vergl. z. B. Wallach, Ann. d. Chem. **241**, 288 [1887]; **306**, 278 [1899]; Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 454 [1894]; J. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2323, 2336, 3721, 3727, 3737 [1902]; **36**, 1765, 1768 [1903]. Während der Drucklegung dieses Vortrages erschienen Arbeiten von H. Wieland, die von Additionen mit nitrosen Gasen handeln. Dieselben konnten nicht mehr berücksichtigt werden und es möge der Hinweis auf sie genügen. Man vergl. also Ann. d. Chem. **328**, 154 [1903]; Ber. d. d. chem Ges. **36**, 2558 [1903].

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2327.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3099 [1902].

Man braucht hiezu eine ca. 10 %ige Hydroxylaminchlorhydratlösung, eine ca. 5° oige Natronlauge, Pyridin, Aether, Wasserstoffsuperoxydlösung und Bromwasser.

Die zu prüfende Lösung, welche möglichst neutral sein soll, wird im Reagensglas mit je einem Tropfen der Hydroxylamin- und Natriumhydratlösung versetzt. Nach Zugabe eines grösseren Tropfens Pyridin und Ueberlagerung einer dünnen Aetherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zugegeben, bis der Aether sich deutlich gelb, bezw. grün gefärbt hat. Diese Gelbfärbung rührt von den Einwirkungsprodukten des Broms auf das Pyridin her und zeigt an, dass ein Ueberschuss von Brom vorhanden ist. Da jedoch die gelbe Farbe die blaue der eventuell gebildeten Bromnitrosoverbindungen verdeckt, so fügt man nunmehr einen Kubikcentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, welche beim Schütteln die gelben Pyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitrosokörper aber in keiner Weise beeinflusst. Eine bleibende Blaufärbung des Aethers zeigt also an, dass Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat, und dass die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andere, die Ketongruppe in sich bergende Verbindung enthielt. Acetessigester und Oxalessigester z. B. geben die Reaktion, während sie dagegen bei Acetophenon und Kampfer ausbleibt.

Bildungsweisen der Pseudonitrole.

1. Die Pseudonitrole, welche nach der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$ als Nitronitrosoverbindungen aufzufassen sind, wurden zuerst von Viktor Meyer[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die sekundären Nitroparaffine (oder wohl richtiger Isonitroparaffine) dargestellt:

$$(CH_3)_2CH(NO_2) + NO.OH = (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix} + H_2O$$

Propylpseudonitrol

Die Bildung der Pseudonitrole zeigt sich durch Blaufärbung der Flüssigkeit an. Primäre Nitroverbindungen liefern bei der Einwirkung von salpetriger Säure Nitrolsäuren, die sich in Alkali unter intensiver Rotfärbung lösen:

$$CH_3CH_2NO_2 + NOOH = CH_3.C\!<\!\begin{matrix} NOH \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O$$

Aethylnitrolsäure
(Nitroacetaldoxim).

Auf eine tertiäre Nitroverbindung ist salpetrige Säure ohne Einfluss. Da sich die Alkohole sehr leicht in Jodide und diese mit Silbernitrit in die entsprechenden Mononitroparaffine verwandeln lassen, so kann man das Verhalten der Nitroparaffine gegen salpetrige Säure benutzen, um die primären, sekundären und tertiären Alkohole voneinander zu unterscheiden.

---

[1]) Ann. d. Chem. **175**, 120.

2. Leichter und glatter werden die Pseudonitrole nach R. Scholl[1]) erhalten durch Einwirkung von Sticksoffdioxyd auf Ketonoxime.

$$4(CH_3)_2C:N.OH + 3N_2O_4 = 4(CH_3)_2C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix} + 2H_2O + 2NO.$$

3. Nach Beobachtungen von J. Schmidt[2]) entstehen sie auch bei der Oxydation der Oxime mit anodischem Sauerstoff. Diese Bildungsweise dürfte auf die vorstehende zurückzuführen sein: Ein Teil des Oximes wird bei der Elektrolyse unter Abgabe von Stickstoffoxyden (insbesondere Stickstoffdioxyd) zerfallen und diese werden im statu nascendi noch unverändertes Oxim in Pseudonitrol überführen[3]).

Die Untersuchungen von E. Bamberger[4]) über Oxydation des Benzaldoxims machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Schollsche Synthese in zwei Phasen verläuft, deren erste in der Oxydation des Acetoxims zum Isonitropropan:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:N.OH + N_2O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:NOOH + N_2O_3,$$

deren zweite in der Nitrosierung des letzteren besteht:

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:NOOH\right) + N_2O_3 = 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right) + H_2O$$

Demnach wären beide Synthesen, die V. Meyersche und die Schollsche im Grunde genommen identisch und nur durch die Methode unterschieden, durch welche die mittels salpetriger Säure zu nitrosierende Iso-Nitroverbindung hergestellt wird: V. Meyer erzeugt sie durch Isomerisation des „echten" Nitroparaffins mittels Alkalien:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.NO_2 \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:NOOH,$$

Scholl durch Oxydation des Acetoxims mittels Stickstoffperoxyd. Letzteres wirkt demnach successive in zweierlei Sinn, erst oxydierend, dann nitrosierend.

---

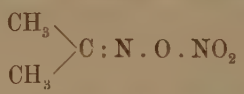
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 507 [1888].

[2]) Ebenda **33**, 872 [1900].

[3]) Nach L. Wolff kann das Acetoxim auch leicht durch konzentrierte Salpetersäure in Propylpseudonitrol übergeführt werden (Ann. d. Chem. **288**, 32, Fussnote).

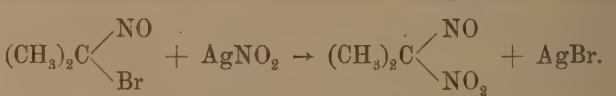
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1781 [1900].

V. Meyer[1]) warf anfangs auf Grund der Schollschen Synthese die Frage auf, ob nicht die von ihm als Nitro-Nitrosokörper angesprochenen Pseudonitrole besser als Nitritester der Oxime:



aufzufassen seien — eine Vermutung, zu welcher, wie man aus der Interpretation von Bamberger ersieht — die Schollsche Reaktion keinen Anlass gibt.

4. Piloty und Stock[2]) brachten Bromnitrosokohlenwasserstoffe mit Silbernitrit in Reaktion; dabei tritt an Stelle des Bromatoms die Nitrogruppe und es resultieren Pseudonitrole entsprechend dem Schema:



Durch diese Synthese ist die Auffassung der Pseudonitrole als echte Nitrosoverbindungen mit aller Sicherheit experimentell bewiesen.

Polymerie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen.

Wahre Nitrosoverbindungen können in zwei Modifikationen existieren, in einer farblosen, festen, bimolekularen und einer blauen, häufig flüssigen, monomolekularen.

Die typischen Nitrosoverbindungen sind monomolekulare Flüssigkeiten oder krystallisierte Körper von tiefblauer Farbe, grosser Flüchtigkeit und charakteristischem, meist stechendem Geruch; farblos krystallisierende bimolekulare Nitrosokörper schmelzen zu blauen Oelen und lösen sich unter geeigneten Umständen mit blauer Farbe[3]).

O. Piloty[4]) hat zuerst auf diese Polymerieerscheinung aufmerk-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1294 [1888]. Auch in dem Lehrbuch von Richter-Anschütz (1900 pag. 173) ist auf die Möglichkeit dieser Auffassung besonders hingewiesen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3093 [1902].

[3]) Es ist vorerst noch unentschieden, ob in den bimolekularen Verbindungen die Nitrosogruppen intakt vorhanden sind und sich nach Art der Molekülverbindungen miteinander vereinigen, oder ob der Zusammenschluss der beiden Moleküle mit Valenzverschiebungen verknüpft ist, wie z. B. bei den Erscheinungen der Desmotropie (Keton- und Enolformen).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 220, 456 [1898]; **34**, 1867 [1901]; **35**, 3114, 3116 [1902].

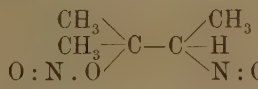
sam gemacht und den Schluss gezogen, dass der Uebergang der Nitrosoverbindungen aus dem festen weissen Zustand in den flüssigen blauen von einer Dissociationserscheinung begleitet ist, die man in vergleichenden Zusammenhang bringen kann mit den Dissociationserscheinungen bei den Gasen.

Die Erscheinung ist dann auch von anderen an verschiedenen Beispielen dieser Körperklasse beobachtet und verfolgt worden.

Insbesondere hat J. Schmidt[1]) dieselbe am Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat, -Nitrosochlorid und -Nitrosobromid eingehend studiert. Diese vier Verbindungen treten in je zwei polymeren Molekularmodifikationen auf, die sich isolieren und genau charakterisieren lassen.

So z. B. gestalten sich beim Trimethyläthylennitrosit die Verhältnisse folgendermassen:

Bei der Einwirkung von Stickstoffsesquioxyd (dargestellt durch Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure) auf die ätherische Lösung von Trimethyläthylen entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, die monomolekulare Modifikation des Trimethyläthylennitrosits von der Formel



Dieselbe polymerisiert sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie übergeht in eine feste, weisse Verbindung vom Schmelzp. 75 bis 76°, die dimolekulare Modifikation des Trimethyläthylennitrosits, genannt Bis-Trimethyläthylennitrosit.

Die letztere Verbindung dissociiert wieder in die erstere, wenn sie in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt wird, d. h. im Schmelzfluss und in Lösungen.

Beide Verbindungen lagern sich also wechselseitig ineinander um, entsprechend dem Symbol:

$2C_5H_{10}N_2O_3$	$\rightleftarrows$	$(C_5H_{10}N_2O_3)_2$
Trimethyläthylennitrosit, blaue Flüssigkeit		Bis-Trimethyläthylennitrosit, weisse Krystalle vom Schmp. 75—76°.

Die Analogie derselben mit den beiden Modifikationen des Stickstoffperoxydes tritt deutlich hervor

$2NO_2$	$\rightleftarrows$	N_2O_4
Als Gas dunkelrot, im flüssigen und gelösten Zustande blau		Weisse Krystalle vom Schmp. — 12°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2323, 2336, 3727.

NO_2 entsteht aus N_2O_4 bei hoher Temperatur und geringem Druck, N_2O_4 bildet sich aus NO_2 unter den umgekehrten Verhältnissen.

Der Dampf des Stickstoffperoxydes ist bekanntlich unter allen Verhältnissen ein Gemenge der beiden Formen und aus seiner Dichte kann man die Mengen derselben in den Mischungen berechnen [1]). Auch in Lösungen des Stickstoffperoxydes spielt sich eine Gleichgewichtserscheinung entsprechend dem Symbol $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ ab, die von Cundall [2]) in der Chloroformlösung eingehend studiert worden ist.

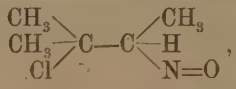
Ebenso stellen sich in den blauen Lösungen des Trimethyläthylennitrosits Gleichgewichtszustände entsprechend dem Symbol

$$(C_5H_{10}N_2O_3)_2 \rightleftarrows 2C_5H_{10}N_2O_3$$

her; allerdings scheint in den meisten Lösungsmitteln die dimolekulare Modifikation so vollständig zu dissociieren, also in den Lösungen in so geringer Menge vorhanden zu sein, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann.

Aehnliche Erscheinungen von Polymerie treten, wie erwähnt, nach den Untersuchungen von J. Schmidt auch bei anderen vom Trimethyläthylen sich ableitenden Nitrosoverbindungen auf.

Die bimolekulare Modifikation des Trimethyläthylennitrosochlorids bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 74 bis 75°. Dieselbe geht beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt, sowie rasch beim Erwärmen ihrer bei niedriger Temperatur zunächt farblosen Lösungen mehr oder weniger vollständig über in die blaue, monomolekulare Modifikation des Trimethyläthylennitrosochlorids von der Formel



welche sich beim starken Abkühlen wieder zum Teil polymerisiert.

Beim Limonennitrosochlorid [3]) und Pinolnitrosochlorid [4]) hat Wallach derartige Polymerieerscheinungen konstatiert.

Beim Nitrosobutan und anderen tertiären Nitrosoverbindungen haben Bamberger und Seligmann die molekularen Zustands-

[1]) Natanson, Wiedemanns Annalen **24**, 465; **27**, 613; Salet, Compt. rend. **67**, 488.

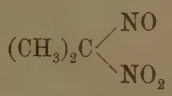
[2]) Journ. Chem. Soc. **1891**, 1076; man vergl. auch Ostwald, ebenda **1892**, 242.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1308 [1895].

[4]) Ann. d. Chem. **306**, 279 [1899].

änderungen an der Hand kryoskopischer Beobachtungen messend verfolgt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36** [1903], 685). Sie erkannten, dass Dissociation der bimolekularen Verbindung in Lösung schon bei niedriger (gewöhnlicher) Temperatur erfolgt. Erhöhung der letzteren beschleunigt nur das auch ohnedies auftretende Phänomen.

Auch die festen Pseudonitrole verhalten sich bezüglich ihrer Molekulargrösse ähnlich den anderen wahren Nitrosoverbindungen. Sie bilden weisse Substanzen, die zu blauen Flüssigkeiten schmelzen, sich in der Kälte unter geeigneten Umständen zunächst farblos, in der Wärme dagegen mit blauer Farbe lösen. In ersterem Falle liess sich auch hier die doppelte, in letzterem die einfache Molekulargrösse, welche beispielsweise der Formel



zukommt, nachweisen [1]). Während eine Lösung des Propylpseudonitrols in gekühltem Benzol oder Aethylenbromid anfangs farblos ist, bläut sie sich beim Stehen — schneller noch beim Erwärmen — zusehends, und man kann auf diese Weise leicht die Molekulardissociation qualitativ beobachten. Quantitativ kann die Erscheinung verfolgt werden durch Kontrolle der bis zu einem bestimmten Punkt konstant zunehmenden Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen, z. B. einer Lösung in wasserfreier Blausäure.

Ferner sei noch des Zusammenhanges wegen schon hier darauf aufmerksam gemacht, dass auch die aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe (Nitrosoaryle) in verschiedenen Molekularzuständen aufzutreten vermögen. Es geht dies aus den Untersuchungen von Bamberger und Rising [2]) hervor. Die im starren Zustande farblosen Nitrosoaryle sind bimolekular, die überwiegende Mehrzahl derselben zeigt aber in Lösung das der einfachen Formel Ar.NO entsprechende Molekulargewicht und dementsprechend eine blaugrüne oder grüne Farbe.

Bisnitrosylverbindungen [3]).

Den bimolekularen Modifikationen der wahren Nitrosoverbindungen ist nach Zusammensetzung und Molekulargewicht analog eine

[1]) Man vergl. J. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 875 [1900]; Piloty und Stock, ebenda **35**, 3100 [1902].

[2]) Ber. d d. chem. Ges. **34**, 3877 [1901].

[3]) Man vergl. O. Piloty, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3090 [1902].

Klasse von Verbindungen, deren ersten Vertreter Behrend und König[1]) im Bisnitrosylbenzyl $C_7H_7 . N_2O_2 . C_7H_7$, dem Oxydationsprodukt des β-Benzylhydroxylamins, entdeckten, und dem Baeyer[2]) eine Reihe anderer, gleichartiger, den Terpenderivaten angehöriger Körper hinzufügte. Nach Aussehen und Eigenschaften sind diese Bisnitrosylverbindungen scheinbar so verschieden von den wahren bimolekularen Nitrosoverbindungen, namentlich dadurch, dass sie sich nur schwer in monomolekulare Formen spalten lassen, dass Baeyer in denselben eine besondere Gruppe, die Bisnitrosylgruppe, N_2O_2, annahm[3]). Vergleicht man nämlich die Formeln des Bisnitrosylbenzyls und des Nitroso- β-benzylhydroxylamins, so ergibt sich, dass beide Substanzen in dem Verhältnis von Aether zu Alkohol stehen, wenn man die Bisnitrosogruppe N_2O_2 dem Sauerstoffatom vergleicht:

$$C_7H_7 . N_2O_2 . C_7H_7$$
Bisnitrosylbenzyl

$$C_7H_7 . N_2O_2 . H$$
Nitroso-β-benzylhydroxylamin.

Diese Ansicht glaubte Baeyer dadurch begründen zu können, dass er Bisnitrosylcaron durch Salzsäure oder Schwefelsäure in einer Weise spaltete, welche der Rückbildung des Aethers zu Alkohol mittels Mineralsäuren entsprach. Er gelangte so vom Bisnitrosylcaron zur Caronbisnitrosylsäure.

$$C_{10}H_{15}O . N_2O_2 . C_{10}H_{15}O$$
Bisnitrosylcaron

$$C_{10}H_{15}O . N_2O_2 . H$$
Caronbisnitrosylsäure.

Eine Reihe von wahren Nitrosoverbindungen, welche Piloty dargestellt hat, bilden nun eine nahezu ununterbrochene Kette, von solchen Verbindungen angefangen, welche flüssig und fest nur im monomolekularen Zustande existieren, bis zu solchen, welche im bimolekularen Zustande so zähe verharren, dass sie nur schwer oder gar nicht in monomolekulare Modifikationen zerspalten werden können.

Die letzteren ähneln in ihrem Verhalten in so hohem Grade den sogenannten Bisnitrosylverbindungen, dass Piloty zur Vermutung geführt wurde, zwischen den Bisnitrosylverbindungen und den wahren

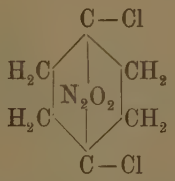
[1]) Ann. d. Chem. **263**, 212, 339 [1891]; Behrend und Behrens, Ann. d. Chem. **323**, 265 [1902].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 641 [1895].

[3]) Ebenda pag. 642, 651.

bimolekularen Nitrosoverbindungen bestehe kein genereller Unterschied. Diese Vermutung hat viel Wahrscheinliches, bedarf aber noch weiterer experimenteller Stützen.

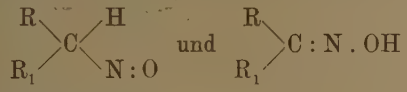
Es sei nur noch angeführt, dass Piloty[1]) im p-Dichlorbisnitrosylcyclohexan eine intramolekulare Bisnitrosylverbindung von der Formel



kennen gelernt hat, welche in ihren Eigenschaften gewissermassen zwischen den bimolekularen Nitrosoverbindungen und den Bisnitrosylverbindungen steht.

Desmotropie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen.

In jüngster Zeit ist bei aliphatischen Nitrosoverbindungen eine Desmotropieerscheinung konstatiert worden, welche durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht wird.

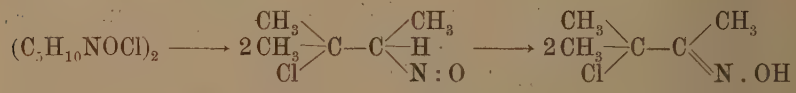
Das erste Beispiel hiefür hat J. Schmidt[2]) am Trimethyläthylennitrosit erbracht. Das blaue, monomolekulare Trimethyläthylennitrosit wird nämlich beim Behandeln mit Alkalien umgelagert in ein Oxim, das *„Trimethyläthylenisonitrosit"*, welches, wie gleich bemerkt sei, so stabil ist, dass es bis jetzt nicht in das Nitrosit zurückverwandelt werden konnte:

Für die Richtigkeit der Annahme, welche in diesem Schema zum Ausdruck kommt, sprechen folgende Gründe: Die beiden Verbindungen haben gleiches Molekulargewicht. Sie zeigen ausser physikalischen auch charakteristische chemische Unterschiede. Das Nitrosit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3110 [1902].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2325 [1902].

ist nicht direkt alkalilöslich, reagiert nicht mit Phenylcyanat und mit Benzoylchlorid und spaltet beim Behandeln mit Säuren kein Hydroxylamin ab. Die isomere Verbindung löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, verbindet sich mit Phenylcyanat und Benzoylchlorid, den bekannten Reagentien auf Hydroxylgruppen, und spaltet beim Behandeln mit Säuren Hydroxylamin ab.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Trimethyläthylennitrosochlorid [1]) und beim Trimethyläthylennitrosobromid [2]). Beide Verbindungen werden bei längerem Erwärmen auf die Schmelztemperatur umgelagert in das entsprechende Oxim, das „Chlorisopropylmethylketoxim" und das „Bromisopropylmethylketoxim," während der reciproke Vorgang, wie beim Nitrosit, sich bis jetzt nicht hat verwirklichen lassen. Zur Gewinnung des Oxims geht man hiebei am bequemsten von der festen, bimolekularen Verbindung aus, schmilzt dieselbe und hält die Flüssigkeit dann einige Zeit auf Schmelztemperatur. Es spielen sich hiebei der Reihe nach Dissociation und Isomerisation ab, entsprechend dem Schema:



so dass man diese Erscheinungen mit Hilfe eines einzigen Versuches demonstrieren kann.

Diese eben erwähnten strukturisomeren Nitroso- und Isonitrosoverbindungen mit den Gruppen

$$>CH.N:O \quad \text{und} \quad >C:N.OH$$

erinnern in mancher Beziehung an die von Claisen, Guthzeit, W. Wislicenus, Knorr u. a. entdeckten, strukturisomeren Kohlenstoffverbindungen mit den Gruppen

$$R.CH_2.\dot{C}:O \quad \text{und} \quad R.CH:\dot{C}.OH$$

und insbesondere an den von Hantzsch und Schultze am Phenylnitromethan nachgewiesenen Fall von Strukturisomerie gemäss den Formeln

$$R.CH_2.NO_2 \quad \text{und} \quad R(CH.NO).OH.$$

---

[1]) J. Schmidt, Ber. d. d. chem Ges. **35**, 3727 [1902]. Ueber Pinolnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid vergl. man Wallach, Ann. d. Chem. **306**, 280 [1899].

[2]) Die diesbezüglichen Versuche sind auf meine Veranlassung von Herrn F. Leipprand ausgeführt worden und noch nicht veröffentlicht.

Sowohl die echten Ketone als auch die echten Nitrokörper und die echten Nitrosokörper, charakterisiert durch die Gruppen . CH_2 . CO und . CH_2 . NO_2 und $>$CH . NO, sind an sich indifferent gegen Alkalien. Sie werden aber durch Alkalien zu den hydroxylhaltigen Enolen, Isonitrokörpern und Isonitrosokörpern mit den Gruppen (CH : C) . OH und (CH . NO) . OH und (C : N) . OH isomerisiert. Nur diese letzteren sind direkt salzbildend, also säureähnlich.

Während das Trimethyläthylennitrosit durch Behandeln mit Alkalien zum Isonitrosit isomerisiert wurde, sind das Trimethyläthylen-Nitrosochlorid und -Nitrosobromid durch Erwärmen im Schmelzfluss oder in Lösungen in die Isonitrosoverbindung umgelagert worden. Also dieselben Methoden, welche dazu dienen, die echten Ketone mit der Gruppe R . CH_2 . C : O in die Enole mit der Gruppe R . CH : C . OH überzuführen — ich erinnere nur an den Diacetbernsteinsäureester [1]) — sind auch verwendbar, um die echten Nitrosokörper R . CH . N : O in die Isonitrosokörper R . C : N . OH zu verwandeln. Die Analogie in vielen Eigenschaften der Isomerenpaare Keto- und Enolform einerseits, Nitroso- und Isonitrosoverbindung andererseits wird also noch ergänzt durch Analogie in den Umwandlungen.

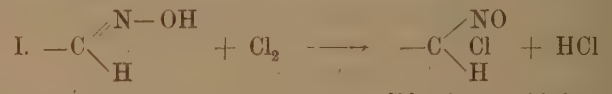
Aber bei dieser Umwandlung im Schmelzfluss und in Lösungen besteht in beiden Fällen doch auch ein wesentlicher Unterschied. Die flüssigen, also die geschmolzenen und gelösten Keto- und Enolformen sind im allgemeinen als allotrope Gemische der desmotropen Isomeren anzusehen. So z. B. stellt bekanntlich der Diacetbernsteinsäureester, der bei niedrigen Temperaturen in desmotropen und stereoisomeren Formen aufzutreten vermag, bei Temperaturen oberhalb 90° (Schmelzpunkt des β-Esters) ein im dynamischen Gleichgewicht befindliches Gemisch der Desmotropisomeren dar, welches man sich also im Zustande beständiger wechselseitiger Umlagerung Enol $\rightleftarrows$ Keto vorstellen muss. Dahingegen bewirkt die relative Unbeständigkeit der echten Nitrosoverbindungen im Schmelzfluss und in erwärmten Lösungen eine einseitige Umlagerung derselben in die Isonitrosoverbindungen; die Menge des einen Isomeren im Gleichgewicht tritt hier so sehr zurück, dass es praktisch vernachlässigt werden muss.

Bei niedriger Temperatur sind allerdings die erwähnten Abkömmlinge des Trimethyläthylens sowohl in der Nitroso- als auch in der Isonitrosoform beständig. Es gelingt, wie schon erwähnt, überhaupt nicht, die letztere (Oxim) in die erstere (Nitrosoverbindung) umzuwandeln.

[1]) L. Knorr, Ann. d. Chem. **306**, 332 [1898].

Während also die Verbindungen mit den Gruppen $CH_2 . CO$ und $CH : C . OH$ in freiem Zustande wechselseitig ineinander übergehen, also beiderseits bis zu einem gewissen Grade labil sind, ist von den Gruppierungen $CH_2 . NO_2$ und $CH . NO . OH$ die erstere stabil, die letztere labil, die Gruppierungen $CH . NO$ und $C : N . OH$ sind in den erwähnten Fällen bei niedriger Temperatur beide stabil. Bei höherer Temperatur ist die Gruppierung $CH . NO$ labil, die Gruppierung $C : N . OH$ stabil. Die Annahme von Hantzsch[1]), dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomkomplex die Strukturisomerie selbst zurücktritt, d. h. noch labiler wird, hat also für diese Verbindungen nicht bei niedriger, sondern nur bei höherer Temperatur Gültigkeit.

Aehnliche Desmotropieerscheinungen bei sekundären Nitrosoverbindungen haben Piloty und Steinbock[2]) beobachtet, als sie die Einwirkung von Chlor auf Aldoxime studierten. Die hiebei stattfindenden Vorgänge lassen sich einfach durch folgende Bilder veranschaulichen:



Chlornitrosoverbindung

Chlornitrosoverbindung Hydroximsäurechlorid.

Diese Verhältnisse wurden eingehender beim Benzaldoxim und Acetaldoxim studiert. Die Reaktion durchläuft bei ersterer Verbindung innerhalb weniger Minuten alle Stadien bis zum Hydroximsäurechlorid, indem die anfangs auftretende hellblaue Farbe wieder verschwindet. Dieselbe rührt von primär gebildeter Nitrosoverbindung her.

Beim Acetaldoxim war es leicht, ausser der schliesslich resultierenden Isonitrosoverbindung die Nitrosoverbindung selbst in reinem Zustand zu gewinnen. Dieselbe erscheint zuerst als blaues Oel, das alsbald zu einer farblosen Substanz erstarrt. Sie lagert sich leicht, z. B. beim Stehen der ätherischen Lösung bei mittlerer Temperatur, in das isomere Hydroximsäurechlorid um.

$CH_3 . CHCl . N : O \longrightarrow CH_3 . CCl : N . OH$

Monochlornitrosoäthan Acethydroximsäurechlorid.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2267 [1896].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3104 [1902].

An dieser Stelle sind auch jene Fälle von Desmotropie zu erwähnen, welche Bamberger und seine Schüler gelegentlich der Studien über Nitrosierung und Oximierung von Aldehydrazonen aufgefunden haben[1]).

Ueberlässt man die Aldehydrazone der Einwirkung des Amylnitrits (oder auch der salpetrigen Säure) *bei Abwesenheit eines alkalischen Agens*, so entstehen die *Nitrosoaldehydrazone*, indem sich ein der bekannten Formazylsynthese genau analoger Vorgang abspielt:

$$R.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\H\end{cases} + C_6H_5.N_2.OH = R.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\N{:}N.C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

Phenylazohydrazon (Formazylkörper)

$$R.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\H\end{cases} + NO.OH = R.C\begin{cases}N.NHC_6H_5\\NO\end{cases} + H_2O$$

Nitrosohydrazon.

Unter der Einwirkung alkalischer Agentien (Aethylat oder Pyridin) oder auch unter Umständen spontan lagern sich die Nitrosoaldehydrazone — bisweilen quantitativ — zu den Arylazoaldoximen um, deren Entstehungsmechanismus also durch das Schema wiedergegeben wird:

$$R.CH{:}N.NH.C_6H_5 \xrightarrow{HNO_2} R.C(NO){:}N.NH.C_6H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} R.C(NOH).N{:}N.C_6H_5$$

Beide Körperklassen — die Nitrosoaldehydrazone und die Arylazoaldoxime — stehen also in einem ähnlichen Verhältnis wie die vorstehend erwähnten Nitroso- und Isonitrosoverbindungen. Die nichtsauren Nitrosoaldehydrazone lassen sich in die alkalilöslichen Arylazoaldoxime umlagern, der umgekehrte Vorgang findet nicht statt. Die Arylazoaldoxime sind ganz beständige, die Nitrosohydrazone dagegen sehr leicht veränderliche, bisweilen überhaupt nicht isolierbare Substanzen. Ihre Angreifbarkeit beruht auf der geringen Haftenergie der Nitrosogruppe, welche sich bereits bei der Einwirkung siedenden Aethers in Form von Stickoxyd loslöst unter Zurücklassung des Molekülrestes

$$R.\dot{C}{:}N.NH.C_6H_5.$$

Dieses Radikal vereinigt sich dann mit sich selbst — oft in sehr mannigfaltiger Weise, so dass verschiedene Isomere von der Formel $[R.C.(N_2C_6H_5).H]_2$ entstehen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36** [1903] 57, 347.

Dass die unmittelbaren Produkte der Aldehydrazon-Amylnitrit-Reaktion „echte" Nitrosokörper, $R.C(.NO):N.NH.C_6H_5$ sind, ergibt sich nicht nur daraus, dass sie 1. sich mittels Aethylat oder Pyridin in Arylazoaldoxime, $R.C(:NOH).N:N.C_6H_5$ umlagern lassen; 2. beim Erwärmen mit Aether oder dergl. in Stickoxyd und Substanzen von der Formel $[R.C.(N_2.C_6H_5).H]_2$ zerfallen, sondern es folgt auch aus der Thatsache, dass sie 3. durch Amylnitrit oder salpetrige Säure gemäss der Gleichung

$$R.C(NO):N_2H.C_6H_5 + O = R.C(NO_2):N_2H.C_6H_5$$

zu jenen Nitroaldehydphenylhydrazonen oxydiert werden, welche bei der Einwirkung von Diazosalzen auf aliphatische Nitrokörper entstehen und unter dem von V. Meyer eingeführten Namen „Nitroazoparaffine" seit langer Zeit bekannt sind.

Ueber die den eben besprochenen Desmotropieerscheinungen ähnliche Isomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen vergl. man pag. 435 dieser Abhandlung.

II. Kapitel.

Aromatische Nitrosokohlenwasserstoffe.

Geschichtliches und Bildungsweisen.

Der typische Vertreter der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe, das Nitrosobenzol, ist in Lösung zuerst von A. v. Baeyer[1]) im Jahre 1874 durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilberdiphenyl erhalten worden. E. Bamberger[2]) gelang es dann 20 Jahre später, das Nitrosobenzol in festem Zustand abzuscheiden. Er erhielt es in sehr geringer Menge neben anderen Produkten durch Oxydation von Diazobenzolchlorid, ferner durch Destillation von Azoxybenzol und aus Diazobenzolperbromid mit Alkalien. Es wird dargestellt nach Bamberger durch Oxydation des β-Phenylhydroxylamins

$$C_6H_5.NH.OH + O = C_6H_5.NO + H_2O$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1638 [1874]. Ueber die Einwirkung von Stickoxyd auf Quecksilberdiphenyl vergl. man Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 506 [1897]; **31**, 1528 [1898]. Mononitrosonaphtalin wird durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilberdinaphtyl erhalten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1182, 1274 [1894].

mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure [1]), durch Oxydation von Anilin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von wenig Formaldehyd [2]). Am elegantesten ist die Darstellungsmethode von Caro [3]), welche darin besteht, dass man Anilin mit Sulfomonopersäure (Einwirkungsprodukt von konzentrierter Schwefelsäure auf Persulfate) oxydiert. Die Reaktion lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$C_6H_5 . NH_2 \longrightarrow \left(C_6H_5 . N\begin{matrix} H_2 \\ // \\ O \end{matrix} \right) \longrightarrow C_6H_5 . NH . OH$$

$$\longrightarrow C_6H_5 . NO \longrightarrow C_6H_5 . NO_2.$$

Umgekehrt gelangt man, wie E. Bamberger [4]) gezeigt hat, auch durch Reduktion von Nitrobenzol zum Nitrosobenzol und dann weiter über das Phenylhydroxylamin zum Anilin. Diese Reduktionen [5]) bedeuten die Umkehrung obiger Oxydationsserie:

$$C_6H_5 . NO_2 \rightleftarrows C_6H_5 . NO \rightleftarrows C_6H_5 . NH . OH \rightleftarrows C_6H_5 . NH_2.$$

Die zuletzt angeführten Reaktionen haben allgemeine Gültigkeit.

Mononitrosoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe werden also allgemein erhalten durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bestimmter Art (Sulfomonopersäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte) auf die entsprechenden Amidoverbindungen [6]):

$$Ar . NH_2 \longrightarrow Ar . NH . OH \longrightarrow Ar . NO.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1555 [1894]. Man vergl. auch ebenda **28**, 245 [1895].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1522 [1898]; **32**, 1675 [1899].

[3]) Caro, Zeitschr. angew. Chemie **1898**, 845.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1550 [1894].

[5]) Dieser Reduktionsverlauf ($NO_2 \rightarrow NO \rightarrow NH(OH) \rightarrow NH_2$) ist durch F. Haber (Zeitschr. f. Elektrochemie **1898**) auch auf elektrolytischem Wege nachgewiesen worden.

[6]) Bamberger und seine Schüler, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1522 [1898]; **32**, 342, 1675 [1899]; **36**, 685, 701, 710 [1903].

Es mag hier noch einmal im Zusammenhang darauf verwiesen werden, dass nach den ausführlichen Untersuchungen von Bamberger und seinen Schülern die Unterschiede im Ablauf der Oxydation organischer Basen mittels Sulfomonopersäure nur auf der Bindungsart des aminierten Kohlenstoffatoms beruhen, und dass — je nachdem dasselbe einerseits tertiärer, andererseits primärer oder sekundärer Natur ist — entweder Nitrosokörper oder Oxime entstehen:

I. $\quad :C . NH_2 \rightarrow :C . NH . OH \rightarrow :C . NO$

II. a) $. CH_2 . NH_2 \rightarrow . CH_2 . NH . OH \rightarrow . CH : NOH$

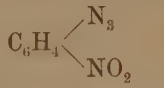
b) $: CH . NH_2 \rightarrow : CH . NH . OH \rightarrow : C : NOH$

Para-Dinitrosoderivate entstehen durch Oxydation der p-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium, z. B.:

$$CH_3C_6H_3(NOH)_2 \longrightarrow CH_3[^1]C_6H_3[^{2,5}](NO)_2$$

Toluchinondioxim — p-Dinitrosotoluol[1]).

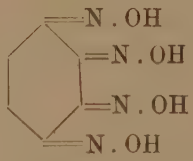
Ortho-Dinitrosoderivate werden aus o-Nitrodiazoimiden durch Erwärmen unter Stickstoffabspaltung gewonnen[2]):



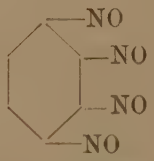
$$C_6H_4(NO)_2$$

o-Nitrodiazobenzolimid — o-Dinitrosobenzol[3]).

Endlich wäre auch noch anzuführen, dass das 1-, 2-, 3-, 4-Tetranitrosobenzol nach Nietzki und Geese[4]) aus dem Goldschmidtschen Dichinoyltetroxim durch Oxydation mit Natriumhypochlorit erhalten wird.



Tetroxim



Tetranitrosobenzol.

Auch hier muss wohl, wie in den Dinitrosobenzolen, eine Sauerstoffbindung der benachbarten Nitrosogruppen angenommen werden.

Eigenschaften und Reaktionen der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe.

Es ist bereits früher (vergl. pag. 421) erwähnt, dass die aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe analog den aliphatischen in ver-

---

Es ist dann die Möglichkeit noch weitergehender Oxydation vorhanden: Die Nitrosokörper (I) können in Nitrokörper, die Aldoxime (II a) in Hydroxamsäuren, Nitronsäuren und Nitroparaffine, die Ketoxime (II b) in Nitronsäuren und Nitroparaffine übergehen.

Da diese Oxydationsprodukte zum Teil durch Farbenreaktionen noch in geringer Konzentration scharf erkennbar sind, verwendet E. Bamberger die *Sulfomonopersäure als Mittel zur Strukturbestimmung bei Aminen.* Man vergl. Näheres hierüber Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 710 [1903].

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 734, 3319 [1888].

[2]) Zincke und Schwarz, Ann. d. Chem. **307**, 28 [1899].

[3]) In den Orthodinitrosobenzolen muss wohl eine Sauerstoffbindung der benachbarten Nitrosogruppen angenommen werden.

[4]) Nietzki u. Geese, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 505 [1899].

schiedenen Molekularzuständen aufzutreten vermögen und sehr flüchtig sind. Die im starren Zustande farblosen Nitrosoaryle sind bimolekular, die überwiegende Mehrzahl derselben zeigt aber in Lösung und im Schmelzfluss das der einfachen Formel Ar . NO entsprechende Molekulargewicht und dementsprechend eine blaugrüne oder grüne Farbe.

Das Nitrosobenzol z. B. bildet farblose sehr flüchtige Nadeln vom Schmelzp. 68°, ist geschmolzen oder in Lösung smaragdgrün und besitzt einen intensiven charakteristischen Geruch. Die Abhängigkeit der Farbe des Nitrosobenzols von seinem Molekularzustand hat Brühl[1]) zuerst gelegentlich einer refraktometrischen Untersuchung vermutungsweise ausgesprochen. Bamberger und Rising haben dann die molekularen Zustandsänderungen der Nitrosoaryle an der Hand kryoskopischer Beobachtungen messend verfolgt[2]).

Durch Oxydation geben die Nitrosoverbindungen, wie schon bei der Besprechung der Bildungsweisen hervorgehoben wurde, leicht Nitro-, durch Reduktion Amidokörper.

$$Ar.NO_2 \longleftarrow Ar.NO \longrightarrow Ar.NH_2.$$

Von sonstigen Reaktionen derselben seien die folgenden angeführt, deren Kenntnis man in erster Linie den Studien von Bamberger und seinen Schülern verdankt.

Mit aromatischen primären Aminen kondensieren sie sich häufig unter Wasseraustritt zu Azokörpern[3]), mit β-Phenylhydroxylaminen zu Azoxykörpern.

$$C_6H_5 . NO + H_2N . R = C_6H_5 . N:N . R + H_2O.$$

$$C_6H_5 . NO + NH(OH) . C_6H_5 = C_6H_5N{<}\begin{matrix}NC_6H_5\\O\end{matrix} + H_2O.$$

Aus Nitrosoarylen und monoarylierten Hydrazinbasen erhält man statt der zu erwartenden Diazoamidoverbindungen Azohydroxyamide[4]) (Diazooxyamidoverbindungen) von der Struktur Ar . N:N . $\underset{\text{OH}}{\text{N}}$. Ar'.

Letztere sind wahrscheinlich als Dehydrogenisierungsprodukte primär

[1]) Brühl, Zeitschr. phys. Chem. **26**, 50 [1898].

[2]) Bamberger und Rising, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3877 [1901].

[3]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 484 [1893]; **29**, 102 [1896].

[4]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103. Büsdorf, Inaug.-Diss. Köln 1896. Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosoantipyrin vergl. man Knorr, Ann. d. Chem. **328**, 62 [1903].

entstehender Hydrazokörper zu betrachten, welche durch aldolartige Aneinanderlagerung des Nitrosoaryls und der Hydrazinbase erzeugt werden:

$$C_6H_5 . NO + H_2N . NH . C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5 . \underset{OH}{N}—\underset{H}{N} . \underset{H}{N} . C_6H_5)$$

$$\longrightarrow H_2 + C_6H_5 . N—N : N . C_6H_5$$

Phenylazohydroxyanilid.

Die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch substituierte Hydrazine vom Typus $\begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix}\!>\!N . NH_2$ führt in analoger Weise zu den Azoamidoxyden (Diazoamidooxyden)[1]).

$$C_6H_5 . NO + H_2N . \underset{CH_3}{N} . C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5 . \underset{OH}{N}—\underset{H}{N} . \underset{CH_3}{N}—C_6H_5)$$

$$\longrightarrow C_6H_5 . \overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{N}} : N . \underset{CH_3}{N} . C_6H_5 + H_2$$

Phenylazomethylanilid-Oxyd.

Durch Kondensation von Nitrosobenzolen mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung entstehen Antidiazotate[2]):

$$C_6H_5NO + H_2NOH + KOH = C_6H_5N : N . OK + 2H_2O.$$

Mit Diazomethan liefern die Nitrosobenzole zunächst Additionsprodukte, welche unter Stickstoffabspaltung durch Vereinigung zweier Moleküle in Stickstoffäther des Glyoxims, z. B.

$$C_6H_5 . N—CH . CH—N . C_6H_5$$
$$\quad\quad\diagdown O\diagup \quad\quad \diagdown O\diagup$$

umgewandelt werden.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden Nitrosobenzole polymerisiert zu p-Nitrosodiphenylhydroxylaminen[3]):

$$C_6H_5 . NO + C_6H_5 . NO = C_6H_5 . \underset{OH}{N} . C_6H_4 . NO.$$

---

[1]) Bamberger und Stiegelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3554 [1899].

[2]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1218 [1895]. Die Reaktion hat eine grosse Rolle gespielt gelegentlich der Diskussion zwischen Hantzsch und Bamberger über die Konstitution der Diazoverbindungen.

[3]) Bamberger, Büsdorf und Sand, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1513 [1898]. Ueber die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosobenzole vergl. man Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 210 [1899].

Die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Nitrosobenzol ist also eine aldolartig polymerisierende und deutet, wie so manches andere, auf einen aldehydartigen Zug im Charakter des Nitrosobenzols.

Stickoxyd wirkt auf Nitrosobenzole unter Bildung von Diazoniumnitraten[1]).

$$C_6H_5 . NO + 2NO = C_6H_5 . N_2 . NO_3.$$

III. Kapitel.

Nitrosamine und sonstige Nitrosoverbindungen.

Allgemeine Charakteristik der Nitrosamine.

Alle *sekundären* Basen, exakter ausgedrückt alle basischen sekundären Amine oder Imide mit der Gruppe $\vdots C > N . H$ liefern bei der Behandlung mit salpetriger Säure durch Ersetzung des Wasserstoffes der Imidgruppe Nitrosamine. Zum Beispiel:

$$(CH_3)_2NH \xrightarrow{NO . OH} (CH_3)_2N . NO$$

$$(C_6H_5)_2NH \longrightarrow (C_6H_5)_2N . NO$$

Die aliphatischen Nitrosamine sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch. Sie regenerieren bei der Behandlung mit starken Reduktionsmitteln, auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure die sekundären Basen. Hingegen können sie durch schwache Reduktionsmittel in Hydrazine umgewandelt werden $(CH_3)_2\,N{-}NO \rightarrow (CH_3)_2\,N{-}NH_2$.

Sie leisten oft vortreffliche Dienste zur Reinigung der sekundären Basen, sowie auch zur Erkennung derselben. Wenn man sie nämlich mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt und mit Kali- oder Natronlauge übersättigt, so treten intensiv blaue bis violette Färbungen auf.

---

[1]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 508 [1897].

Diese Reaktion, nach ihrem Entdecker die **Liebermannsche Nitrosoreaktion** [1]) genannt, ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigentümlich.

Sie ist für die Erkennung der Nitrosamine, also der sekundären Amine, um so wertvoller, als salpetrige Säure auf die primären aliphatischen Amine unter Bildung der Alkohole, auf tertiäre Amine überhaupt nicht einwirkt.

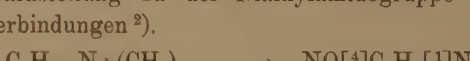
Die aromatischen Nitrosamine (Phenylnitrosamine) werden, wie erwähnt, auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine aus den Chlorhydraten sekundärer aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten, eine Reaktion, die ebenfalls zur Unterscheidung und Trennung der sekundären von den primären und tertiären Basen benutzt werden kann.

Die verschiedenen Klassen der aromatischen Amine unterscheiden sich nämlich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure in folgender Art:

Primäre Phenylamine geben Diazoverbindungen oder Diazoamidoverbindungen.

Sekundäre Phenylamine oder Phenylalkylamine geben Nitrosamine. (Nebenbei bilden sich auch Nitroverbindungen. Störmer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2523 [1898].)

Tertiäre Phenyldialkylamine, die ein aromatisches Wasserstoffatom in Parastellung zu der Dialkylamidogruppe enthalten, geben p-Nitrosoverbindungen [2]).



Tertiäre Phenylamine werden nicht verändert oder in den Kohlenwasserstoffresten nitriert [3]).

Aus der sauren Lösung eines Gemisches der verschiedenen Amine werden demzufolge durch Natriumnitrit die sekundären Basen als öl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1529 [1882].

[2]) Baeyer und Caro, Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 963 [1874]. Nebenbei bilden sich auch bei dieser Reaktion Nitroverbindungen; die diesbezügliche Litteratur ist von R. Störmer, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2524 zusammengestellt. Durch Ortho-Substituenten wird die Nitrosierung tertiärer Alkylaniline gehindert. (Friedländer, Monatshefte f. Chemie **19**, 627 [1898].)

[3]) C. Haeussermann und E. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2987 [1898]; **32**, 1912 [1899].

förmige Nitrosamine gefällt, aus denen man mit Zinn und Salzsäure die Basen zurückgewinnt.

In alkoholischer und ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2991 [1886]):

Methylphenylnitrosamin p-Nitrosomonomethylanilin.

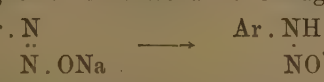
Durch Reduktion bilden sie Hydrazine [1]) oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen sekundären Basen. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig, zersetzen sich aber meist bei trockener Destillation.

Nicht nur mit den sekundären Aminen und den Hydrazinen, sondern auch mit den Diazoverbindungen stehen die Nitrosamine in engem Zusammenhang.

Ueber Beziehungen zwischen Nitroso- und Diazoverbindungen.

Primäre Nitrosamine und Antidiazohydrate. Die Gruppe N_2OH in den Verbindungen RN_2OH ist tautomer, indem sie teils als Diazohydrat N : N . OH (sterisch als Antidiazohydrat), teils als primäres Nitrosamin .NH . NO reagiert.

Nach den Untersuchungen von Hantzsch [2]) und seinen Schülern sind zwar alle Salze R . N_2OMe von gleichartigem Verhalten gemäss ihrer Auffassung als Antidiazotate R . N : N . OMe, allein die freien Wasserstoffverbindungen können Diazohydrate sein R . N : N . OH oder, was meistens der Fall ist, primäre Nitrosamine R . NH . NO, so dass also im letzteren Falle beim Uebergang des Salzes (Diazotates) in die Wasserstoffverbindung eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.



Umgekehrt lagern sich die primären Phenylnitrosamine als Pseudosäuren bei der Salzbildung durch Alkalien in den (Anti-)Diazohydrat-

[1]) Auch Nitrosopiperidin, Nitrosomorpholin, Nitrosopipecolin können nach einer zuerst von E. Fischer angewandten Methode zu den entsprechenden Hydrazinen — Piperylhydrazin, Morpholylhydrazin, Pipecolylhydrazin — reduziert werden. Man vergl. L. Knorr, Ann. d. Chem. **221**, 300 [1883]; Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4474 [1902]; Balicki ebenda pag. 2780. Felix B. Ahrens, Zeitschr. f. Elektroch. **2**, 577 (1896); Chem. Zeitschr. **2**, 414 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1703 [1899]; **33**, 2188 [1900].

typus um, so dass alle Alkalisalze RN_2OMe Diazotate $R.N:N.OMe$ sind, auch die von primären Nitrosaminen ableitbaren.

Die Isolierung der beiden isomeren Formen der Wasserstoffverbindungen aus ein und derselben tautomeren Substanz ist Hantzsch und Pohl[1]) in einigen Fällen gelungen. Sie konnten die Existenz der beiden strukturverschiedenen Verbindungen

$$\underset{\text{Antidiazohydrat}}{Ar.\overset{\cdot\cdot}{N}.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{primäres Nitrosamin}}{Ar.NH.NO}$$

z. B. am 2-, 4-, 6-Tribrombenzol-Antidiazohydrat $C_6H_2Br_3.N:N.OH$ und -Nitrosamin $C_6H_2Br_3.NH.NO$ mit Sicherheit nachweisen.

Diese beiden Isomeren erinnern an die isomeren aliphatischen Nitrosoverbindungen $R.C<^{H}_{N=O}$ und $R.C=N.OH$ (man vgl. pag. 423 ff.). Ihre Bildung ist analog derjenigen der isomeren Nitrokörper. Wie aus den Alkalisalzen $R.CH:NOOMe$ durch starke Säuren primär die labilen Isonitrokörper $R.CH:NOOH$ erhalten werden, die sich mehr oder minder leicht, häufig spontan, in die stabilen, echten Nitrokörper $R.CH_2.NO_2$ umwandeln, so bilden sich auch hier aus Antidiazotaten durch Säuren primär die Antidiazohydrate, die aber, ähnlich den Isonitrokörpern, meist so labil sind, dass sie nur in einigen Fällen isoliert werden können und sich leicht in die isomeren, primären Nitrosamine umlagern:

$$Ar.\overset{\cdot\cdot}{N}.OMe \longrightarrow Ar.\overset{\cdot\cdot}{N}.OH \longrightarrow Ar.NH.NO$$

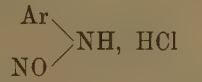
Die Antidiazohydrate sind also die echten Säuren, die primären Nitrosamine die Pseudosäuren. Die Rückverwandlung von Nitrosaminen in Diazohydrate gelingt nur indirekt, nämlich durch Alkalien, also unter Vermittelung der Antidiazotate.

Das *chemische Verhalten der beiden Isomeren* ist charakteristisch verschieden, entsprechend den obigen Formeln. Die Antidiazohydrate verhalten sich wie reaktionsfähige hydroxylhaltige Säuren, die Nitrosamine wie indifferente Pseudosäuren. Die Diazohydrate reagieren also als echte Säuren direkt mit trockenem Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsalzen, die Nitrosamine werden durch Ammoniak als Pseudosäuren nicht angegriffen.

---

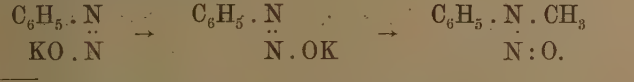
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2964 [1902].

Die Diazohydrate reagieren als Hydroxylverbindungen mit Acetylchlorid und Phosphorchloriden unter Bildung von Diazoniumchloriden, während die Nitrosamine hiedurch nicht in Diazoniumsalze zurückverwandelt werden. Phenylisocyanat, als Reagens auf Hydroxylgruppen, wirkt auf feste Diazohydrate meist explosionsartig, auf Nitrosamine aber gar nicht ein. Die Antidiazohydrate werden durch trockenes Salzsäuregas in ätherischer Lösung in Diazoniumchloride übergeführt, die primären Nitrosamine bei der gleichen Behandlung in Chlorhydrate von der Formel



verwandelt. Beide Isomeren kuppeln mit Azokomponenten, die Antidiazohydrate aber weit energischer als die Nitrosamine. Schliesslich ist noch anzuführen, dass die festen Diazohydrate leicht, manchmal spontan explodieren, während die Nitrosamine sich nie unter Explosion zersetzen [1]).

Sekundäre Nitrosamine und Antidiazotate. Das „normale" Griesssche Diazobenzolkalium (Syndiazotat) lässt sich, wie Schraube [2]) 1894 entdeckte, in das beständigere sogenannte Isodiazobenzolkalium (Antidiazotat) umlagern und dieses wird durch Jodmethyl in Methylphenylnitrosamin übergeführt [3]).



[1]) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die von J. Thiele (Ann. d. Chem. **288**, 278, 304) entdeckte und als Nitrosourethan $COOC_2H_5.NH.NO$ angesehene Verbindung den Charakter einer Säure zeigt, also nicht dem Typus der neutralen primären Nitrosamine entspricht. Sie ist vielmehr eine Hydroxylverbindung, besitzt aber nicht die ihr von Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1706, 3148 [1899]) beigelegte Diazohydratformel $COOC_2H_5.N:N.OH$, auch nicht die von Brühl (Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2177 [1899] befürwortete Formel $COOC_2H_5.NH{=}N$ (O). Die Nitrosoalkylurethane sollen dagegen nach neueren Untersuchungen von O. Schmidt (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2461 [1903]) wahre Nitrosamine $ROOC{>}N.NO$ sein.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 514 [1894].

[3]) Zufolge dieser Reaktion wurde bekanntlich das Isosalz als Phenylnitrosaminkalium angesehen. Doch hat sich beim eingehenden Studium der Diazoverbindungen herausgestellt, dass die Isodiazosalze nicht als Nitrosaminsalze aufzufassen sind.

Die Reaktion hat auch für Salze anderer Diazoverbindungen Gültigkeit: Durch Alkylierung der Antidiazotate entstehen allgemein Nitrosamine sekundärer Basen

$$ArN:NOMe \rightarrow Ar.NAlk.NO.$$

Umgekehrt lassen sich gewisse nitrosierte Alkylaniline sowie o- und p-Oxybenzylphenylnitrosamine durch verdünnte Kalilauge leicht in Antidiazotate überführen[1]):

$$Ar.N\begin{matrix}NO\\Alk\end{matrix} + KOH = Ar.N:N.OK + Alk.OH$$

$$Ar.N\begin{matrix}NO\\CH_2.C_6H_4.OH\end{matrix} \longrightarrow Ar.N:N.OK.$$

Somit sind also die alkylierten Arylnitrosamine und die Antidiazoverbindungen doppelt miteinander verknüpft, im Sinne des Schemas:

$$Ar.N\begin{matrix}NO\\Alk\end{matrix} \rightleftharpoons ArN_2OMe.$$

Dass andererseits acylierte Arylnitrosamine Beziehungen zu den Diazotaten aufweisen, ist aus folgendem ersichtlich.

Acylnitrosamine (Nitrososäureanilide) und Diazoverbindungen. Die acylierten Nitrosamine wurden zuerst von O. Fischer[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Säureanilide, also analog wie die sekundären Nitrosamine, dargestellt.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.CO\end{matrix}N.H \xrightarrow{HNO_2} \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.CO\end{matrix}N.NO.$$

Später hat v. Pechmann[3]) dieselben durch Einwirkung von Säurechloriden auf Diazotate erhalten,

$$Ar.N_2OK \xrightarrow{C_6H_5CO.Cl} Ar.N.(NO).COC_6H_5.$$

Die umgekehrte Reaktion, die Spaltung der Nitrososäureanilide in Säuren und Syndiazotate durch Alkalien,

$$Ar.N.(NO).COC_6H_5 + 2KOH = ArN_2OK + C_6H_5COOK + H_2O$$

wurde von Bamberger[4]) ausgeführt.

---

[1]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1957 [1900]; Ann. d. Chem. **313**, 97 [1900].

[2]) O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 464 [1876]; **10**, 959 [1877].

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 651 [1894]. Ueber die Deutung dieser Reaktion vergl. man Hantzsch, Ann. d. Chem. **325**, 229 [1902] und diese Vortragssammlung VIII. Band 1./2. Heft pag. 43 ff.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 371 [1897].

Wie aus den Nitrosaminen das Amin, so kann auch aus den Nitrososäureaniliden das Säureanilid regeneriert werden, indem sie beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung die Nitrosogruppe als Nitrosylchlorid abspalten [1]):

$$Ar.N.(NO).COCH_3 + HCl = Ar.NH.COCH_3 + NO.Cl.$$

Auch durch Reduktion können sie wieder in Säureanilide verwandelt werden.

Während sich also die Acylnitrosamine durch diese Reaktionen sowie durch die von O. Fischer aufgefundene Bildungsweise als echte Nitrosoverbindungen charakterisieren, zeigen sie auch vielfach ein diazoähnliches Verhalten.

So kuppeln sie mit Phenolen und Aminbasen zu Azofarbstoffen [2]) und erzeugen Diazoamidoverbindungen [3]). Auch mit Benzol, Tiophen, Kaliumsulfit u. a. reagieren [4]) sie ähnlich wie Diazoverbindungen.

Lässt man z. B. eine Lösung von Nitrosoacetanilid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sie allmählich Stickstoff und es bildet sich Diphenyl neben Essigsäure. Das Lösungsmittel wirkt also ein im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.NO \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_5.C_6H_5 + N_2 + CH_3COOH.$$

In analoger Weise wird durch Toluol Phenyltolyl und durch Thiophen Phenylthiophen erzeugt. Nitrosoacetanilid ist also — wie Diazobenzol — ein Phenylierungsmittel.

Auf Grund dieser diazoähnlichen Reaktionen sind für die Nitrososäureanilide auch „diazoähnliche" Formeln vorgeschlagen worden. So glaubt Bamberger [5]) z. B. das Nitrosoacetanilid wegen seines vielfach diazoähnlichen Verhaltens als ein Diazoacetat (I) oder als ein Diazoniumacetat (II) auffassen zu können:

I. $Ar.N:N.O.COCH_3$ II. $\begin{matrix} Ar.N.OCOCH_3 \\ \| \\ N \end{matrix}$,

---

[1]) Hantzsch, Ann. d. Chem. **325**, 226 [1902].

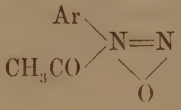
[2]) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 657, 916 [1894]; Bamberger, ebenda 916, 3420.

[3]) v. Pechmann, ebenda pag. 656, 703.

[4]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 366 [1897]. Ueber die Formulierung dieser Reaktionen vergl. man auch Hantzsch, Ann. d. Chem. **325**, 234 [1902].

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 916 [1894]; **28**, 829; **30**, 623.

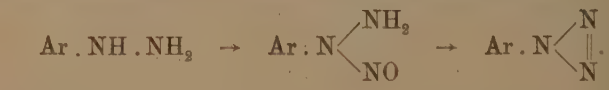
während ihm Brühl wegen des optischen Verhaltens die Formel



zuerteilen will.

Nach der Ansicht von Hantzsch[1]) hingegen sind die Nitrososäureanilide als echte Nitrosoverbindungen Ar . N Ac . NO aufzufassen und zeigen nur, ähnlich ihren Muttersubstanzen (den primären Nitrosaminen Ar . NH . NO) deshalb häufig ein diazoähnliches Verhalten, weil sie gleich diesen leicht in Diazoverbindungen übergehen.

Mit den vorstehenden Ausführungen haben wir „die Beziehungen zwischen Nitroso- und Diazoverbindungen" erschöpfend behandelt. Es mag nur noch erwähnt werden, dass auch die Nitrosohydrazine[2]), die sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Hydrazine bilden, den Diazoverbindungen nahe stehen. Sie gehen nämlich leicht durch Anhydrisierung in Diazoimide (Benzolazide) über:



Die Nitrosoverbindungen der primären, sekundären und tertiären aromatischen Amine.

Die Bildungsweisen dieser Verbindungen können aus dem Vorhergehenden ersehen werden.

Das Verhalten derselben ist grossenteils so allgemein bekannt, dass wir es hier nicht zu erörtern brauchen. Es sei deshalb nur daran erinnert, dass sich die p-Nitrosoverbindungen der sekundären und der tertiären aromatischen Amine beim Erhitzen mit Natronlauge in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine spalten[3]); ferner dass die

[1]) Ann. d. Chem. **325**, 227 [1902].

[2]) Auch Nitroso-β-Alphylhydroxylamine sind bekannt. Das β-Phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_5-N<^{NO}_{OH}$ z. B. entsteht aus der eiskalten salzsauren β-Phenylhydroxylaminlösung mit Natriumnitrit (Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1548 [1894]), ferner durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natriumalkoholat auf Nitrobenzol. (Angeli, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1884 [1896]; Schultze, ebenda 2287.)

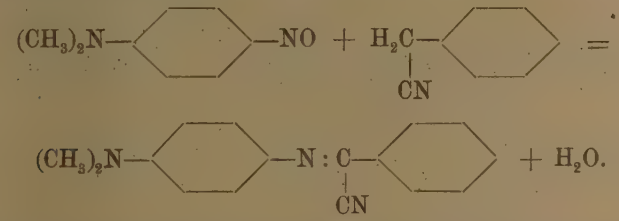
[3]) Demzufolge sind viele Chemiker geneigt, die p-Nitrosoverbindungen der sekundären und tertiären aromatischen Amine im Anschluss an die For-

tertiären Nitrosoaniline ($O:N.C_6H_4.N(Alk)_2$) wichtig sind als Generatoren von Farbstoffen der Oxazin-, Thiazin- und Indulinreihe.

Dagegen sei, weil weniger bekannt, etwas eingehender behandelt die

Kondensation von Nitrosoverbindungen aromatischer Amine mit Methylenderivaten[1]).

Para-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine geben mit Methylenverbindungen von saurem Charakter (z. B. Benzylcyanid, p-Nitrobenzylcyanid) Azomethinverbindungen entsprechend folgender Gleichung



Dass dem Kondensationsprodukt diese Konstitution zukommt, ergibt die Analyse und die Spaltung mit Mineralsäuren, bei der nämlich Dimethyl-p-phenylendiamin und Benzoylcyanid entsteht:

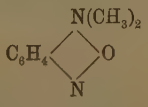
$$(CH_3)_2.N.C_6H_4.N:C<\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5.CO.CN.$$

Die Kondensation kann entweder durch Verschmelzen oder mit Hilfe alkalischer Kondensationsmittel bewirkt werden. An Stelle des freien Alkalis lassen sich auch alkalisch reagierende Salze (Soda, Trinatriumphosphat, Cyankalium) verwenden.

Die Reaktion ist, wie F. Sachs und seine Mitarbeiter dargethan haben, einer grossen Ausdehnung fähig. Fast alle Methylen-

---

mulierung der Nitrosophenole ebenfalls als Chinonabkömmlinge zu betrachten.



[1]) F. Sachs und Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2341 [1899]; F. Sachs, ebenda **33**, 959 [1900]; F. Sachs und Bry, ebenda **34**, 118, 494 [1900]; F. Sachs und Goldmann, ebenda **35**, 3319 [1902]; Sachs und Everding, ebenda **35**, 1236 [1902]; **36**, 959 [1903]; F. Sachs, D.R.P. Nr. 109486 vom 12. Februar 1899; Nr. 116089 vom 13. April 1899; Nr. 117627 vom 13. April 1899; Nr. 121745 vom 30. Januar 1900; Nr. 121974 vom 9. Mai 1899.

verbindungen treten in der gleichen Weise in Reaktion, und zwar um so leichter, je saurer die Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radikale geworden sind. Man erhält so Azomethinverbindungen aus den verschiedensten Methylenverbindungen, z. B. aus Benzylcyanid, p-Nitrobenzylcyanid, Malonitril, Cyanessigester, Acetessigester, Desoxybenzoin, Phloroglucin [1]), Nitroäthan, Diamidodiphenylmethansulfon und dessen Tetramethylderivat. Auch solche Methylenverbindungen lassen sich zur Kondensation verwenden, deren Methylengruppe der Säureamidgruppe ($CO \cdot NH_2$), der Aldehydgruppe oder den Gruppen C : C und C : N benachbart ist. Zum Beispiel: Phenylmethylpyrazolon, Cyanacetamid, Phenylacetaldehyd, Glutakonsäureester, Nitrophenylacetamid.

Demnach kann man die Kondensation und die Spaltung der Kondensationsprodukte [2]) ganz allgemein wie folgt formulieren:

$$Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + R^1 \cdot CH_2 \cdot R^2 = Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(R^1)(R^2) + H_2O$$

$$Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(R^1)(R^2) + H_2O = Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + R^1 \cdot CO \cdot R^2.$$

Auch p-Nitrosophenol und Nitrosobenzol sind mit Methylenderivaten in analoger Weise in Reaktion zu bringen. Doch bilden sich bei dieser Kondensation leicht Nebenprodukte in grosser Zahl und Menge. Ferner reagieren wie die Methylenverbindungen auch Nitromethan und Nitrotoluole, welche im Benzolkern ein zweites negatives Radikal enthalten.

Nitrosophenole und Nitrosonaphtole.

Die sogenannten Para-Nitrosophenole entstehen

1. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole [3]). Dabei bilden die einwertigen Phenole nur Para-Mononitrosoverbindungen, während z. B. aus Resorcin eine Dinitrosoverbindung entsteht;

---

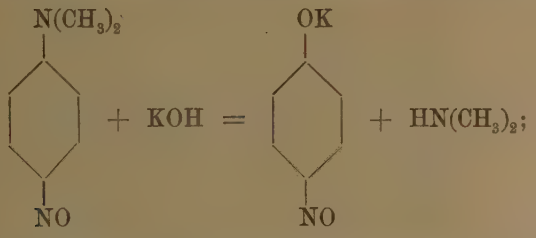
[1]) Ausser dem Phloroglucin können auch andere mehrwertige Phenole, wahrscheinlich in der Ketoform reagierend, an Stelle der Methylenverbindungen verwendet werden.

[2]) Durch salzsaures Hydroxylamin werden die Kondensationsprodukte in Dialphylphenylendiamine und Ketoxime gespalten:

$$R_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN)C_6H_5 + NH_2 \cdot OHHCl = R_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2HCl + C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)CN.$$

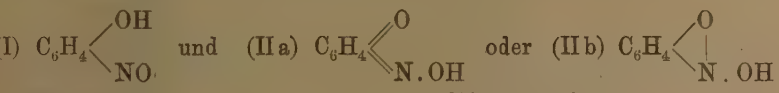
[3]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 964 [1874].

2. durch Kochen von p-Nitrosoalkylaminen mit Alkalien (vergl. pag. 440).



3. durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wässeriger oder alkoholischer Lösung.

Zufolge dieser Bildungsweisen kommen für die Nitrosophenole drei Konstitutionsformeln in Betracht, z. B. für das p-Nitrosophenol die folgenden:



p-Nitrosophenol Chinonmonoxim.

Die Bildungsweisen 1 und 2 sprechen für die Nitrosoformel; ebenso das Verhalten der Nitrosophenole gegen Salpetersäure und gegen Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Sie werden hiedurch zu p-Nitrophenolen oxydiert.

Dahingegen sprechen Bildungsweise 3 sowie mehrere Reaktionen für die Chinonoximformel. Solche Reaktionen sind der schwach basische Charakter der Nitrosophenole, die Umwandlung in Chinondioxime vermittels Hydroxylaminchlorhydrat, der Uebergang in Methyläther der Chinonoxime bei der Methylierung[1]).

Aus diesen Gründen nimmt man allgemein Tautomerie zwischen Nitrosophenolen und Chinonoximen an. Wahrscheinlich kommt den freien Verbindungen die Chinonoximformel zu, während die Salze sich von den Nitrosophenolen ableiten[2]).

Die Methylester der wahren Nitrosophenole haben in jüngster Zeit A. v. Baeyer[3]) und E. Knorr darzustellen gelehrt. Analog der Ueberführung des Anilins in Nitrosobenzol (vergl. p. 429) gelingt es nach ihnen mit Hilfe der Caroschen Säure, die Anisidine

[1]) Bridge, Ann. d. Chem. **277**, 86 [1893].
[2]) Farmer und Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3101 [1899].
[3]) Ebenda **35**, 3034 [1902].

in Nitrosoanisole, d. h. in die Ester der wahren Nitrosophenole, umzuwandeln.

Die p-Verbindung liess sich bisher nicht völlig von gleichzeitig entstandenem p-Nitroanisol befreien; das o-Nitrosoanisol wurde dagegen rein erhalten und mit einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium zu o-Nitrosophenol verseift. Es gleicht in seinem Verhalten ganz dem p-Nitrosophenol und ist daher wahrscheinlich auch identisch mit dem Monoxim des Orthochinons.

Die Nitrosonaphtole (Naphtochinonmonoxime), welche entstehen entweder durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf α-[1] und β-Naphtochinon oder aus den beiden Naphtolen durch Einwirkung von salpetriger Säure, sind ebenfalls als tautomere Substanzen aufzufassen. Sie reagieren unter gewissen Verhältnissen als Naphtole, unter anderen als Monoxime der entsprechenden Chinone. So z. B. gehen sie durch Oxydation in die entsprechenden Nitronaphtole über, reagieren also hier nach der Nitrosoformel.

Andererseits liefern ihre Silbersalze mit Jodalkylen Aether, welche zum Teil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylaminen gewonnen werden können [1]). Auch geben die Nitrosonaphtole bei der Reduktion die entsprechenden Amidonaphtole. Diese beiden Reaktionen rechtfertigen die Oximformel.

Wahrscheinlich kommt auch hier den freien Verbindungen die Oximformel zu, während die Salze sich von den Nitrosonaphtolen ableiten.

Nitrosobenzaldehyde und Nitrosobenzoesäuren.

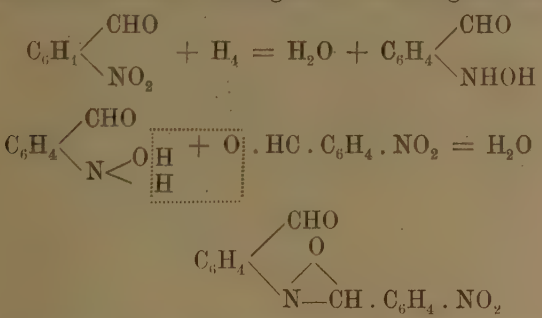
Nitrosobenzaldehyde sind zunächst von E. Bamberger[2]) in analoger Weise wie Nitrosokohlenwasserstoffe aus den Nitrobenzaldehyden in geringer Menge hergestellt worden (man vergl. p. 413 u. 428). Er erhielt durch Reduktion des m-Nitrobenzaldehyds das entsprechende Hydroxylaminderivat in Form eines schwer löslichen Kondensationsproduktes von der Formel $(C_7H_5NO_2)x$, welches bei der Oxydation den m-Nitrosobenzaldehyd $ON.C_6H_4.CHO$ als weisse, mit grüner Farbe schmelzende und sich lösende, leicht mit Dampf flüchtige Nadeln lieferte[3]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 571, 2225 [1885].

[2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 250 [1895].

[3]) Nach dieser Methode kann, wie Bamberger in jüngster Zeit (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 836 [1903]) mitgeteilt hat, auch der o-Nitrosobenzyl-

L. Gattermann führte die Reduktion der Nitrobenzaldehyde auf elektrolytischem Wege durch und erhielt ebenfalls die entsprechenden Hydroxylaminderivate in Form von Kondensationsprodukten, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid glatt die Nitrosobenzaldehyde lieferten [1]). Die Entstehung dieser Kondensationsprodukte findet nach Gattermann in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:



F. J. Alway [2]) hat in neuester Zeit die Reduktion von Nitrobenzaldehyden mit Zinkstaub und die Darstellung der Nitrosobenzaldehyde aus den Reduktionsprodukten eingehend studiert.

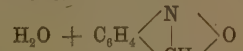
Es steht zu erwarten, dass nunmehr die bisher wenig untersuchten Nitrosobenzaldehyde einem gründlichen Studium unterzogen werden.

Von Repräsentanten aromatischer Nitrosokarbonsäuren ist bis jetzt mit Sicherheit nur die o-Nitrosobenzoesäure bekannt. Sie wird erhalten nach E. Fischer durch Oxydation des aus Benzoinmonoxim entstehenden Phenyloxindols mit Kaliumpermanganat [3]).

---

alkohol dargestellt werden, der sich zum Anthranil anhydrisieren lässt. Man reduziert den o-Nitrobenzylalkohol erst zum Hydroxylaminobenzylalkohol und oxydiert diesen dann mit Eisenchlorid oder Sulfomonopersäure:

$C_6H_4(NO_2) . CH_2 . OH \rightarrow C_6H_4(NH . OH) . CH_2 . OH \rightarrow C_6H_4(NO) . CH_2 . OH \rightarrow$



Anthranil.

[1]) L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 3037 [1896].

[2]) Journ. Am. chem. Soc. **24**, 1052 [1902]; Amer. chem. Journ. **28**, 37 [1902]; Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 793, 2303 [1903].

[3]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2062 [1896]. Verschiedene Nitrosobenzoesäureester haben neuerdings Alway und Walker beschrieben. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2312 [1903].

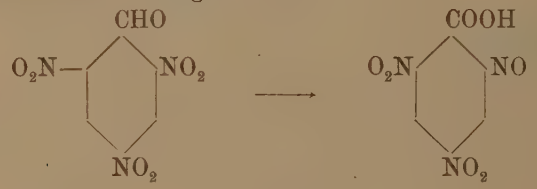
Ciamician und Silber[1]) fanden gelegentlich ihrer Studien über chemische Lichtwirkungen, dass aus dem o-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluss des Lichtes o-Nitrosobenzoesäure entsteht,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot NO_2 \\ CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \cdot NO \\ COOH \end{matrix}$$

und es ist diese Umlagerung eine der interessantesten bisher bekannten photochemischen Reaktionen.

Corneliu Sumuleanu fand, dass eine Lösung von s-o-Nitrovanillinmethyläther, in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt, 3,4-Dimethoxy-6-nitrosobenzoesäure gibt. (Ann. scien. de l'univ. de Jassy 2, 139 [1902.]

Neuerdings haben Sachs und Everding[2]) durch Einwirkung des Lichts auf den symmetrischen Trinitrobenzaldehyd durch intramolekulare Umlagerung eine Substanz erhalten, in der unter Berücksichtigung der Arbeiten von Ciamician und Silber eine 4,6-Dinitro-2-nitrosobenzoesäure vorliegen dürfte.



IV. Kapitel.

Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe.

R. Clauser[3]) hat gefunden, dass eine quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Nitrosoverbindungen in vielen Fällen zu ermöglichen ist.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosoverbindungen ist von verschiedenen Seiten mit verschiedenem Erfolge bearbeitet worden[4]), da der Reaktionsverlauf von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

[1]) Ciamician u. Silber, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2040 [1901]; **35**, 1080 [1902]; Chem. Centr.-Bl. **1902**, I, 1190; **1902**, II, 1089.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 962 [1903].

[3]) R. Clauser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 889 [1901]; **35**, 4280 [1902].

[4]) R. Ziegler, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 864 [1888]; O. Fischer u. L. Wacker, ebenda **21**, 2609 [1888]; **22**, 622 [1889]; R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. **52**, 141 [1895]; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 [1896]; Mills, ebenda **28**, Ref. 982 [1895]; E. Bamberger u. Stiegelmann, ebenda **32**, 3554 [1899]. L. Knorr, Ann. d. Chem. **328**, 62 [1903]. Man vergl. auch die Methode zur Bestimmung von Nitrosokörpern von Knecht und Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1554 [1903].

R. Clauser beobachtete, dass beim Erwärmen vieler Nitrosoverbindungen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung für eine Nitrosogruppe zwei Atome Stickstoff entwickelt werden, entsprechend dem Schema:

$$R.NO + C_6H_5.NH.NH_2 = R.N^{1}) < + C_6H_6 + H_2O + N_2.$$

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe wird nach ihm das Volumen des Stickstoffs gemessen, das sich bei dieser Reaktion entwickelt. Bezüglich der Einzelheiten der Bestimmung, insbesondere des zur Durchführung der Analyse notwendigen Apparates, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode sind noch nicht vollständig ermittelt, insbesondere steht die Prüfung der aliphatischen Nitrosokohlenwasserstoffe in dieser Richtung noch aus. Einstweilen ist folgendes festgestellt.

Der Reaktionsverlauf verbleibt auch dann ein quantitativer, wenn Substitutionsderivate von aromatischen Nitrosokörpern wie *Nitrososäuren, Nitrosoaldehyde* und *Polynitrosoderivate* in Anwendung kommen. Es zeigte sich jedoch, dass Substanzen, die in Eisessig schwer löslich sind, zu völliger Beendigung der Reaktion eine längere Einwirkungsdauer erfordern.

Die *Salpetrigsäureester* gestatten die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nicht ohne weiteres. Dennoch wird deren quantitative Bestimmung dadurch ermöglicht, dass man dem Reaktionssystem (Salpetrigsäureester, Phenylhydrazin-Eisessig) solche Substanzen zufügt, die leicht und völlig in Nitrosoderivate überzugehen vermögen. Mit Vorteil wird Phenol oder Dimethylanilin verwendet.

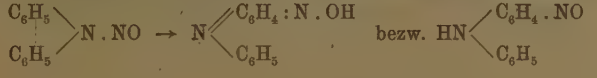
Eigentümlich ist das Verhalten der *Nitrosamine*; weder aliphatische noch gewisse aromatische Nitrosamine (Nitrosodiäthylamin, Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon) gestatten den Nachweis der Nitrosogruppe. Nitrosamine vom Typus des Diphenylnitrosamins [2]) lassen dagegen die Bestimmung derselben zu.

Die Reaktion versagt völlig bei Isonitrosoverbindungen (Oximen), die nicht tautomer reagieren können.

---

[1]) Der Rest R.N: dürfte sich wahrscheinlich zu R.N:N.R verdoppeln.

[2]) Es ist dies vielleicht darauf zurückzuführen, dass Diphenylnitrosamin, wie O. Fischer und Hepp angeben (Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2994 [1886]), befähigt ist, in sauren Lösungen tautomer zu reagieren entsprechend dem Schema:



Zusammenfassend lässt sich bis jetzt sagen, dass die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nach dieser Methode nur in Verbindungen vom allgemeinen Typus $O{=}N.C\begin{matrix}CR_1\\ \diagup\!\!\diagup\\ CR_2\end{matrix}$ möglich ist, wobei R_1 und R_2 beliebige Radikale oder Molekularkomplexe bedeuten.

Eine so gebundene Nitrosogruppe vermag Phenylhydrazin unter Bildung von Benzol derart zu oxydieren, dass je zwei Atome Stickstoff einer Nitrosogruppe entsprechen.

Aus der nachfolgenden Tabelle[1]) ist ersichtlich, inwieweit sich verschiedene Arten von Nitrosoverbindungen mit Hilfe dieser und der Liebermannschen Reaktion (s. p. 434) charakterisieren lassen:

Bindungsart der Nitrosogruppe	Reaktionen	
$ON.C\begin{matrix}CR_1\\ \diagup\!\!\diagup\\ CR_2\end{matrix}$	Unmittelbare quantitative N-Entwickelung	Liebermannsche Reaktion
Salpetrigsäureester, $ON.O.Alkyl$	Mittelbare quantitative N-Entwickelung (nach Hinzufügen von Dimethylanilin).	Liebermannsche Reaktion
Nitrosamine $ON.N\begin{matrix}R_1\\ \diagup\\ R_2\end{matrix}$	Keine N-Entwickelung	Liebermannsche Reaktion
Echte Isonitrosoverbindungen, $HO.N{:}C\begin{matrix}R_1\\ \diagup\\ R_2\end{matrix}$	Keine N-Entwickelung	Keine Liebermannsche Reaktion
Aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe $O{:}N.C\begin{matrix}C\\ \diagup\!\!\diagup\\ H\end{matrix}$ und $O{:}N{-}C\begin{matrix}C\\ \diagup\!\!\diagup\\ C\end{matrix}$	In dieser Richtung noch nicht untersucht	Zeigen meistens (nicht immer) die Liebermannsche Reaktion

[1]) Man vergl. R. Clauser, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4282 [1902].

Ueber Racemie.

Von

A. Ladenburg, Breslau.

Mit 1 Abbildung.

Das Wort Racemie kommt von Racemus Traube, und man versteht unter racemischen Verbindungen oder auch Racemkörpern Substanzen, welche der Traubensäure (acidum racemicum) analog konstituiert sind.

Es handelt sich also zunächst darum, die Eigenschaften und Konstitution der Traubensäure näher zu ergründen.

Diese wurde im Jahre 1830 von Berzelius[1]) unter den Nebenprodukten der Weinsäurefabrikation aufgefunden. Er wies nach, dass sie dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsäure und führte damals den Begriff der Isomerie für derartige Körper mit ungleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung ein. — Später fand man, dass die Traubensäure ebenso wie die Weinsäure zweibasisch ist, dass sie selbst und ihre Salze aber schwerer löslich sind als die letztere resp. deren Salze[2]).

Von folgenschwerer Bedeutung ward folgende Notiz von Mitscherlich aus dem Jahre 1844, die ich hier wörtlich mitteile[3]):

„Das traubensaure und das weinsaure Natronammoniak haben dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Krystallform mit denselben Winkeln, dasselbe spezifische Gewicht, dasselbe Brechungsvermögen und daher auch denselben Winkel zwischen ihren optischen Achsen. Auch die wässerigen Lösungen beider Salze haben dasselbe Brechungsvermögen. Aber die Lösung des weinsauren Salzes dreht die Ebene des polarisierten Lichtes, während die Lösung des traubensauren Salzes optisch inaktiv ist, ähnlich wie es Biot schon früher für die ganze

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. XIX, 305.

[2]) Fresenius, Ann. Chem. **41**, 1; **43**, 30. Werther, ibid. **52**, 307.

[3]) Mitscherlich, Compt. rend. de l'Acad. 1844.

Reihe der Salze dieser beiden Säuren gefunden hat. Also sind die Natur und die Zahl der Atome, ihre Anordnung und ihre Entfernungen dieselben in den beiden verglichenen Salzen."

Als Pasteur sich einige Jahre später sehr eingehend mit den krystallographischen und optischen Eigenschaften der Weinsäure und ihrer Salze beschäftigte, kam ihm diese Notiz in Erinnerung, und er erkannte sofort, dass die darin aufgestellten Behauptungen im Widerspruch ständen mit Herschels[1]) und seinen eigenen Beobachtungen, wonach alle optisch aktiven Körper (d. h. diejenigen, welche die Ebene des polarisierten Lichts drehen) in krystallisiertem Zustand hemiëdrische Flächen zeigen. Nach Mitscherlich sollten aber weinsaures und traubensaures Natronammoniak krystallographisch ganz identisch sein, keines derselben sollte Hemiëdrie zeigen, die Lösung des einen aber die Polarisationsebene des Lichts drehen, die des anderen nicht.

Dies veranlasst nun Pasteur, Mitscherlichs Versuche zu wiederholen und namentlich die Krystallisation des weinsauren Natronammoniaks näher zu studieren. Dabei findet er[2]) zwei verschiedene Salze, die aber beide hemiëdrische Flächen zeigen, und die er durch Auslesen trennt. Das eine davon zeigt sich mit dem Natronammoniaksalz der gewöhnlichen Weinsäure identisch, während das andere als das Spiegelbild des ersteren angesehen werden muss. Beide Salze drehen das polarisierte Licht und zwar um gleich viel, aber nach entgegengesetzter Richtung. Durch Verwandlung in Bleisalze und Zerlegung derselben durch Schwefelwasserstoff gelingt es Pasteur leicht, die betreffenden Säuren zu gewinnen, von denen die eine identisch ist mit der in den Weintrauben enthaltenen Weinsäure, die man ihrer Rechtsdrehung wegen d-(dextro-)Weinsäure nennt. Die andere verhält sich der ersteren in allen Beziehungen ganz gleich, nur dass sie das hemiëdrisch vorkommende Klinodoma auf der anderen Seite hat, also in krystallographischer Beziehung ihr Spiegelbild oder, wie man sagt, mit ihr enantiomorph ist, und dass ihr Drehungsvermögen der der d-Säure gleich, aber entgegengesetzt ist, weshalb man sie l-(laevo-) Weinsäure nennt. Im Verfolg seiner Untersuchungen zeigt dann Pasteur weiter, dass beim Vermischen konzentrierter Lösungen der beiden Weinsäuren wieder Traubensäure entsteht.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass die Traubensäure als eine Verbindung von d-und l-Weinsäure zu betrachten ist, und

[1]) Herschel, Transact. Roy. Soc. 1820.

[2]) Pasteur, Untersuchungen über die molekulare Dissymmetrie der natürlichen organischen Verbindungen, übersetzt von M. und A. Ladenburg.

dass sie mit Hilfe des Natronammoniaksalzes in ihre Komponenten gespalten werden kann.

Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert und machte damals, im Jahre 1849, sehr grosses und berechtigtes Aufsehen. Pasteur hat auch diese Thatsache stets gegenwärtig gehabt, so dass er wiederholt darauf zurückkam. So, als er sich mit den Alkaloiden Chinin und Cinchonin beschäftigte, und später, als er seine berühmten Gärungsarbeiten ausführte.

Im Verfolg seiner weiteren Untersuchungen zeigt Pasteur, dass die Metallsalze der beiden Weinsäuren sich genau verhalten wie die Säuren selbst, d. h. dass die gleich zusammengesetzten Salze in allen Eigenschaften identisch sind, mit Ausnahme ihrer Krystallform und ihres Drehungsvermögens. Auch sie zeigen nämlich enantiomorphe Krystalle, d. h. die Krystalle sind Spiegelbilder voneinander, und das optische Drehungsvermögen ist gleich gross aber entgegengesetzt gerichtet. Ganz andere Erfahrungen macht aber Pasteur, als er die Chinin- und Cinchoninsalze der beiden Säuren untersucht. Diese unterscheiden sich in jeder Hinsicht: durch Löslichkeit, Krystallform, spezifisches Gewicht, Krystallwassergehalt etc., d. h. verhalten sich wie ganz verschiedene Körper, allerdings von gleicher Zusammensetzung. Diese Erfahrungen vermag er dann zu verallgemeinern, indem er zeigen kann, dass ähnliches bei allen Verbindungen der beiden Weinsäuren mit optisch aktiven oder, wie Pasteur sich ausdrückt, mit asymmetrischen Verbindungen der Fall ist, also bei allen Alkaloidsalzen; aber auch im Verhalten der zwei Weinsäuren gegen Zucker, Eiweiss, Asparagin etc. zeigen sich Unterschiede, so dass Pasteur zur Formulierung folgenden Satzes gelangt: Enantiomorphe Substanzen wie d- und l-Weinsäure, die mit Ausnahme der Krystallform und der Drehungsrichtung identische Eigenschaften besitzen, verlieren diese, sobald man sie mit asymmetrischen Körpern zusammenbringt, d. h. mit solchen Substanzen, welche selbst molekulares Drehungsvermögen besitzen, also gelöst oder flüssig die Ebene des polarisierten Lichtes ablenken.

So wird Pasteur zur Untersuchung der Salze geführt, welche die Traubensäure mit Chinicin und Cinchonicin bildet, zwei optisch aktiven Alkaloiden, die Pasteur aus Chinin und Cinchonin dargestellt hatte. Dabei findet er, dass aus der Lösung des traubensauren Cinchonicins zuerst fast reines l-weinsaures Cinchonicin auskrystallisiert, während in der Mutterlauge hauptsächlich d-weinsaures Cinchonicin bleibt. Sehr leicht gelingt es so durch Umkrystallisieren reines l-weinsaures Cinchonicin darzustellen. Kurz, dieser Versuch bildet die Grund-

lage einer zweiten Spaltungsmethode der Weinsäure, die eine viel grössere praktische Bedeutung hat als die erste Methode und darin besteht, dass die Traubensäure mit einer optisch aktiven Base (neuerdings verwendet man nach dem Vorgang Pasteurs Cinchonin[1]) verbunden wird, wobei es sehr häufig gelingt, durch Krystallisation entweder das eine oder das andere Salz eines der Komponenten rein zu erhalten.

Die dritte Spaltmethode entdeckt Pasteur, als er Hefe in eine Lösung von traubensaurem Ammoniak bringt. Sehr bald wird die Anfangs vollständig inaktive Flüssigkeit linksdrehend, und schliesslich gelingt es, l-Weinsäure aus derselben zu isolieren. Der Versuch ist offenbar in der Weise zu interpretieren, dass die Hefe sich auf Kosten des weinsauren Ammoniaks entwickelt, während das l-weinsaure Salz erst angegriffen wird, wenn das bevorzugte Salz fast verschwunden ist[2]).

Durch diese drei Methoden ist es also Pasteur gelungen, die Traubensäure in ihre Komponenten zu spalten. Dieselben sollen nochmals kurz rekapituliert werden:

1. Durch Metallsalzbildung, wobei eventuell ein Zerfall in zwei enantiomorphe Salze eintritt, die durch Auslesen getrennt werden müssen.

2. Durch Verbindung mit optisch aktiven Basen, wobei zwei Salze entstehen können, die sich durch verschiedene Eigenschaften, z. B. durch verschiedene Löslichkeit, unterscheiden und daher leicht trennen lassen.

3. Durch Spaltpilze, wobei eine Komponente verschwindet und die andere zurückbleibt.

Bei der weiteren Bearbeitung dieses so von Pasteur eröffneten grossen Gebiets hat man sich zunächst darauf beschränkt, die für die Traubensäure gefundenen Thatsachen auch auf andere Körper zu übertragen; so hat Le Bel mehrere Alkohole, zunächst Amylalkohol, später auch andere Alkohole im optisch aktiven Zustand durch Hefe und andere Pilze erhalten[3]), dann hat Bremer[4]) die Apfelsäure durch Cinchonin gespalten, Lewkowitsch hat in einer sehr eingehenden Arbeit die Mandelsäure nach verschiedenen Methoden in ihre aktiven Komponenten zerlegt[5]), Ladenburg hat die erste künstliche aktive Base durch

[1]) Vergl. Pasteur, Ann. chim. phys. (3) **38**, 437 und Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 42.

[2]) Vergl. dazu Pfeffer, Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **28**, 205.

[3]) Compt. rend. **87**, 213; **89**, 312. Bull. soc. chim. (3) **7**, 551 etc.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 351.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1573.

Spaltung mittels Weinsäure erhalten[1]), E. Fischer hat bei seinen ausgedehnten und erfolgreichen Versuchen in der Zuckergruppe eine grosse Zahl von Verbindungen nach der zweiten und dritten Pasteurschen Methode gespalten[2]).

Alle solche Verbindungen, welche nach einer der genannten (oder nach einer anderen später noch zu erwähnenden) Methoden, in zwei gleich zusammengesetzte und chemisch identische Körper zerlegt werden können, die sich krystallographisch wie Spiegelbilder verhalten und ein gleich grosses aber entgegengesetzt gerichtetes Drehungsvermögen besitzen, also in sogenannte enantiomorphe Verbindungen sich spalten lassen, nennt man Racemkörper oder racemische Verbindungen[3]).

Hervorgehoben soll hier werden, dass wenn auch das Thatsachenmaterial seit Pasteurs Untersuchungen enorm angeschwollen und dadurch die Richtigkeit jener Arbeiten über jeden Zweifel erhaben ist, die Methodik in dieser Richtung kaum nennenswerte Fortschritte gemacht hat. Freilich sind sehr viele Anläufe dazu gemacht worden, aber eine neue Spaltmethode von allgemeiner Anwendbarkeit ist trotzdem nicht gefunden worden. Immerhin soll hier kurz von diesen Versuchen, soweit sie nicht erfolglos blieben, die Rede sein.

Markwald und Mc Kenzie[4]) haben versucht eine Spaltmethode auf die theoretisch sehr wahrscheinliche Ansicht zu gründen, dass zwei enantiomorphe Säuren durch einen optisch wirksamen Alkohol mit verschiedener Geschwindigkeit esterifiziert werden. Die daraufhin angestellten Versuche haben aber noch zu keinen entscheidenden Resultaten geführt. Bei der Einwirkung von Menthol auf inaktive Mandelsäure erhielten sie allerdings als Rückstand eine schwach linksdrehende Säure, aber auch die aus dem Mentholester regenerierte Säure erwies sich als schwach linksdrehend, und eine Reindarstellung optisch aktiver Komponenten aus dem Racemkörper ist vorläufig nach dieser Methode nicht möglich.

Ferner haben Erlenmeyer jun.[5]) einerseits und Neuberg[6]) andererseits versucht, die zweite Pasteursche Methode zu verallgemeinern. Bis jetzt ist sie nämlich nur benutzt worden, um racemische

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 439 und 2578.

[2]) Ibid. **23**, II, 2114.

[3]) Eine sehr vollständige Zusammenstellung solcher Racemkörper findet sich in Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2130; **34**, 469.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 976.

[6]) Ibid. **36**, 1192.

Säuren durch optisch aktive Basen oder racemische Basen durch optisch aktive Säuren zu spalten. Offenbar aber lässt sie sich ausdehnen auf jede Verbindung eines Racemkörpers mit einer optisch aktiven Substanz. So hat Erlenmeyer Isodiphenyloxäthylamin durch Helicin in seine optisch aktiven Komponenten zu spalten gesucht. Neuberg aber ist es gelungen, eine Pentose, Arabinose, durch Menthylhydracin zu spalten und so eine d-Arabinose darzustellen.

Enorme Fortschritte aber hat seit Pasteurs Arbeiten die theoretische Aufklärung des ganzen Gebiets gemacht. Zunächst ist die Frage entschieden worden, welche Verbindungen racemisch sein können. Die Lösung dieser Aufgabe, eine der wichtigsten Errungenschaften der neueren Chemie, verdanken wir Le Bel[1]) und van't Hoff[2]). Sie beruht auf der Einführung des Begriffs vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, worunter man ein Kohlenstoffatom versteht, das mit seinen vier Valenzen an vier verschiedene Radikale gebunden ist. Denkt man sich das Kohlenstoffatom im Innern eines Tetraëders und die Valenzen nach den Ecken desselben gerichtet, so erkennt man sofort, dass ein solches Kohlenstoffatom Asymmetrie bedingt und in zwei Formen, die Spiegelbilder voneinander sind, vorkommen kann. Die Theorie sagt nun aus, dass alle racemischen Verbindungen wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten[3]), dass Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in vier, solche mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in acht optisch aktiven Formen vorkommen müssen etc.

Diese Andeutungen mögen hier genügen, da die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs schon sehr eingehend und in sehr präziser Weise dargelegt ist[4]).

Hier soll vielmehr auf einen anderen Punkt der Theorie eingegangen werden, auf die Frage, wie und unter welchen Umständen der Racemkörper in seine optischen Komponenten zerfällt.

---

[1]) Bull. soc. chim. (2) **22**, 337.

[2]) Ibid. (2) **23**, 295. La chimie dans l'espace, Rotterdam 1875. Deutsche Bearbeitung von Herrmann, Braunschweig 1877.

[3]) Neuere Untersuchungen haben gelehrt, dass auch andere Atome Asymmetrie des Moleküls bedingen können, doch soll hierauf hier nicht näher eingegangen werden. Vergl. bes. Le Bel, Compt. rend. **112**, 724; **129**, 548. Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 854; **27**, 853 und 859; **29**, 2706; **34**, 3416. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 511 und 722. Zeitschr. phys. Chem. **45**, 235. Pope, Trans. chem. Soc. 1900, 1072; Proc. chem. Soc. 1900, 42 etc.

[4]) Vergl. besonders van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum, 2. Aufl. 1894. Hantzsch, Artikel Stereochemie in Ladenburgs Handwörterbuch II, 169.

Früher hat man sich mit dieser Frage gar nicht beschäftigt, weil man ziemlich allgemein annahm, Racemkörper existierten nur in fester Form. Sehr charakteristisch ist, was über diese Frage Landolt in seinem sehr geschätzten und verbreiteten Werk über das optische Drehungsvermögen[1]) schreibt[2]).

Dagegen hat Ladenburg schon mehrere Jahre vorher die Möglichkeit der Existenz flüssiger Racemkörper betont und dieselbe nachzuweisen versucht.

Je bestimmter aber die Racemkörper als chemische Individuen aufgefasst werden, um so unbegreiflicher erscheinen die zwei ersten Spaltmethoden von Pasteur, denn es ist nicht einzusehen warum, um zunächst bei der ersten Spaltmethode stehen zu bleiben, das traubensaure Natronammoniak beim Auskrystallisieren aus der wässerigen Lösung nicht als solches wieder erscheint, sondern in seine beiden Komponenten zerfällt, während doch sehr viele andere traubensaure Salze ohne Veränderung ihrer Natur umkrystallisiert werden können.

Die Lösung des Rätsels ist erst sehr allmählich gefunden worden.

Dass das traubensaure Natronammoniak im krystallisierten Zustand existiert, ist im Jahre 1865 durch Scacchi erwiesen worden[3]). Er zeigte, dass dasselbe aus seiner Lösung krystallisiert, wenn man die Temperatur über 28° hält, während unter dieser Temperatur stets ein Gemenge von d- und l-weinsaurem Natronammoniak erhalten wird. Wyrouboff[4]) hat diese Beobachtungen zuerst allgemeiner zugänglich gemacht und gezeigt, dass bei anderen traubensauren Doppelsalzen ähnliches stattfindet.

Diese Versuche sind in der Folge von grosser Wichtigkeit geworden.

Die Aufklärung und Verallgemeinerung derselben geschah durch van't Hoff. In einer berühmten Abhandlung aus dem Jahre 1886[5]) begründen van't Hoff und Deventer den Begriff der Umwandlungstemperatur. Sie erinnern zunächst an die Analogie, welche zwischen den namentlich von St. Claire-Deville studierten Dissociationserscheinungen und der Verdampfung d. h. dem Uebergang vom flüssigen in den Gaszustand besteht, und glauben schon daraus schliessen zu sollen, dass es auch Gleichgewichtserscheinungen geben müsse, die

[1]) Landolt, Optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1894.
[2]) Siehe Anhang.
[3]) Rendi conti de l'Acad. d. Napoli 1865.
[4]) Bull. soc. chim. (2) **41**, 210; Ann. chim. phys. (6) **9**, 230.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2143.

in ihrem Verlauf dem Schmelzprozess d. h. dem Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand an die Seite gestellt werden können. Das wesentliche ist, dass hier eine dem Schmelzpunkt entsprechende sogenannte Umwandlungstemperatur existieren muss, bei der sowohl Spaltung wie Verbindung eintritt, bei der also beide Zustände nebeneinander vorhanden sind. van't Hoff studiert derartige Erscheinungen namentlich bei Doppelsalzen (Astrakanit) und bei Racemverbindungen (traubensaures Natronammoniak). Selbstverständlich beschränken wir uns hier auf letztere. Bei diesen wird nachgewiesen, dass bei der Umwandlungstemperatur, sowohl das racemische Salz wie die beiden Komponenten gleichzeitig vorhanden sind, während oberhalb oder unterhalb dieser Temperatur nur die Existenz des racemischen Salzes oder die der beiden Komponenten möglich ist. Sehr eingehend werden alle bezüglichen Fragen in einer Monographie „Bildung und Spaltung von Doppelsalzen“ [1]) behandelt, in welcher van't Hoff auch eine ganze Reihe von Methoden kennen lehrt, die zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur führen. Alle diese Methoden, mit Ausnahme der ersten, beruhen darauf, dass bei der Umwandlungstemperatur sowohl das Gemisch der beiden Komponenten als auch das Racemat existiert und dass die Eigenschaften beider für die Umwandlungstemperatur identisch werden.

So ergeben sich folgende fünf Methoden:

I. Die dilatometrische Methode.

Dieselbe gründet sich auf die wenigstens vielfach beobachtete abnorme Volumänderung bei der Umwandlung. Als Dilatometer benutzt man eine mit einem cylindrischen oder kugelförmigen Reservoir verbundene Kapillare. Um das Salz bequem in das Reservoir füllen zu können, ist dasselbe noch mit einem weiten Ansatzrohr verbunden, das nachher abgeschmolzen wird. Um zu verhüten, dass etwas von dem Salz in die Kapillare gelangt, wird eine mit Stiel versehene kleine Glaskugel als Ventil benutzt. Das Salz wird dann mit Petroleum bis zum Beginn der Kapillare bedeckt, luftleer gepumpt, der Apparat zugeschmolzen und mit einer Skala versehen [2]). Bei langsamer Erwärmung des Apparats zeigt sich häufig bei einer bestimmten Temperatur eine plötzliche abnorme Volum-

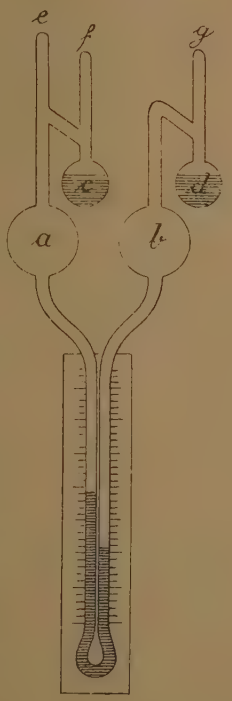
[1]) Leipzig, 1897.

[2]) Eine genauere Beschreibung des Apparates findet sich in der citierten Monographie van't Hoffs pag. 37.

änderung, so dass durch mehrfache Wiederholung des Versuchs die Umwandlungstemperatur ziemlich genau bestimmt werden kann.

II. Die tensimetrische Methode.

Dieselbe gründet sich auf die Gleichheit der Tension des racemischen Salzes und des Gemisches der Komponenten bei der Umwandlungstemperatur, während dieselben bei anderen Temperaturen ungleich sein werden. Namentlich ist die Methode brauchbar, wenn bei der Umwandlung eine Veränderung des Krystallwassergehaltes eintritt, was beispielsweise bei der Verwandlung von traubensaurem Natronammoniak in d- und l-weinsauren Natronammoniak der Fall ist. Die Gleichung, welche diese Zersetzung ausdrückt, lautet nämlich:



$$(C_4O_6H_4NaNH_4)_2\ 2H_2O + 6H_2O = 2(C_4O_6H_4NaNH_4,\ 4H_2O)$$

d. h. bei der Spaltung des traubensauren Salzes müssen 6 Moleküle Wasser von diesem aufgenommen werden.

Das zu den Versuchen benutzte Tensimeter ist meist der Bremer-Froweinsche Apparat, dessen Form aus nebenstehender Figur deutlich wird. In die Kugel c und d des Apparats werden die beiden in Betracht kommenden Salze gebracht, also um bei dem oben angegebenen Beispiel zu bleiben, in die eine Kugel d-traubensaures Natronammoniak, dem man nicht soviel Wasser zusetzt, dass es die zur Umwandlung in die weinsauren Salze notwendige Wassermenge enthält und in die andere Kugel ein Gemenge gleicher Quantitäten von d- und l-weinsaurem Salz, dem man vorher durch gelindes Erwärmen etwas von dem Krystallwasser entzogen hat, damit nicht durch etwa vorhandene Feuchtigkeit das Resultat des Versuchs getrübt wird. Dann wird bei e Oel eingefüllt, das vorher von Luft und Wasser möglichst befreit ist, und zwar so viel, dass die U-Röhre etwa zur Hälfte gefüllt ist, und dieses wird durch Neigen des Apparates in beiden Schenkeln möglichst gleich verteilt. Nachdem dann bei f und g zugeschmolzen

ist, wird e mit der Quecksilberpumpe verbunden und die Luft möglichst vollständig entfernt, worauf dann bei e auch abgeschmolzen wird. Nun befestigt man an dem Apparat eine Skala, wie aus der Figur ersichtlich, und erwärmt ihn langsam in einem passenden Wasser- resp. Oelbade, das einen Thermometer enthält, und beobachtet genau die Temperatur, bei welcher das Oel in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Diese Temperatur entspricht der Umwandlungstemperatur, namentlich dann, wenn bei weiterem Erwärmen des Bads das Zeichen der Differenz sich umkehrt.

III. Elektrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Die Methode beruht darauf, dass falls man eine Konzentrationskette herstellt, die einerseits aus der Lösung der beiden Komponenten, andererseits aus der Lösung des Doppelsalzes besteht, die Intensität des Stromes bei der Umwandlungstemperatur gleich Null wird und eine Galvanometernadel, z. B. wenn die Kette langsam von einer niedrigeren Temperatur zu einer höheren übergeht und dabei die Umwandlungstemperatur passiert, durch die Nulllage hindurchgeht, der Ausschlag also sein Zeichen ändert. Die Nulllage entspricht der Umwandlungstemperatur[1]).

IV. Bestimmung der Umwandlungstemperatur durch Löslichkeitsbestimmungen.

Diese Methode ist namentlich als Kontrolle für die anderen Methoden zu benutzen. Ist erst die Umwandlungstemperatur durch die anderen Methoden festgelegt, so kann die Richtigkeit dieser Bestimmung durch Löslichkeitsversuche nachgewiesen werden. Bei der Umwandlungstemperatur müssen nämlich folgende Löslichkeiten gleich werden:

1. Die der gemischten Salze und des racemischen Salzes, also in dem schon vielfach angegebenen Beispiel, die Löslichkeit des Salzgemischs von d- und l-weinsaurem Natronammoniak und die des traubensauren Natronammoniaks.

2. Die des traubensauren Salzes unter Zusatz von d-weinsaurem Salz.

3. Die des traubensauren Salzes unter Zusatz von l-weinsaurem Natronammoniak.

---

[1]) Ueber nähere Details vergl. das citierte Werk van't Hoffs pag. 48.

V. Die thermometrische Methode.

Dieselbe ist nur anwendbar, wenn bei der Umwandlung eine grosse Menge Krystallwasser in Freiheit gesetzt wird, so dass ein Schmelzen eintritt. Die Umwandlungstemperatur kann dann genau wie der Schmelzpunkt bestimmt werden[1]).

Durch die bereits erwähnten Versuche von van't Hoff und Deventer im Einklang mit den früheren von Scacchi ist demnach für das traubensaure Natronammoniak eine Umwandlungstemperatur bei 27° nachgewiesen worden, so also, dass unterhalb dieser Temperatur das Gemenge der beiden Komponenten, über derselben aber das traubensaure Salz existiert. Uebrigens ist auch das Existenzgebiet dieses Doppelracemats nach oben hin begrenzt, da dasselbe schon bei 36° zerfällt in ein Gemenge von traubensaurem Natron und traubensaurem Ammoniak[2]).

Jedenfalls aber ist durch diese Versuche ein Verständnis für die erste Spaltmethode Pasteurs gewonnen.

Nach wie vor unverständlich bieb aber die zweite und praktisch wichtigste Spaltmethode. Es blieb nämlich ganz rätselhaft, weshalb die Traubensäure oder ein anderer Racemkörper in seine Komponenten zerfiel, sobald eine optisch aktive Base oder Säure zugesetzt wurde, weshalb der Racemkörper selbst keine Verbindung mit der zugesetzten Substanz eingeht. Die Frage, etwas präciser gestellt, lautet: Können sich Racemkörper mit optisch aktiven Substanzen vereinigen, und unter welchen Bedingungen entstehen solche Verbindungen?

Derartige Fragen scheinen aber bis vor 10 Jahren die Chemiker nicht beschäftigt zu haben und erst in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft v. Jahre 1894 findet sich gelegentlich der Spaltung[3]) des β-Pipecolins durch Weinsäure eine Bemerkung, wonach dieselbe nur bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, aber nicht auf dem Wasserbad vor sich gehe, da offenbar eine Umwandlungstemperatur zwischen diesen beiden Temperaturen vorhanden sei. Hier wird also ohne weiteres angenommen, dass der Racemkörper sich der optisch aktiven Substanz gegenüber wie zu irgend einer anderen Verbindung verhalte, dass er sich mit ihr vereinigen könne, dass aber die so entstehende

[1]) Siehe das Nähere bei van't Hoff l. c. pag. 56.

[2]) van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen pag. 82. Später ist von Dr. v. Leeuwen für diese Umwandlung die Temperatur 59° angegeben worden (Zeitschr. physik. Chemie **23**, 48).

[3]) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 75.

Verbindung eine Umwandlungstemperatur besitze, jenseits deren sie in ihre Komponenten zerfalle. Als Begründung dieser Ansicht konnte die Thatsache geltend gemacht werden, dass es gelungen war, auch auf dem Wasserbad ein krystallinisches Tartrat zu gewinnen, dass aber die daraus dargestellte Base inaktiv war[1]).

E. Fischer trat diesen Ansichten entgegen, als er beobachtete, dass Manon- und Glukonsäure selbst sowohl wie ihre Kalksalze nebeneinander, ohne Verbindungen einzugehen, krystallisieren können. Er folgerte daraus, dass „keine grosse Neigung zur Entstehung halbracemischer Verbindungen vorhanden sei“[2]).

Einen ähnlichen, eher noch entschiedeneren Standpunkt nimmt Landolt ein[3]).

Dies hat Ladenburg veranlasst, eine eingehende Untersuchung darüber anzustellen, ob sogenannte „partielle Racemie“ existiert oder nicht. Unter partieller Racemie versteht er die Verbindung von Körpern, die unvollständige Spiegelbilder sind, wie z. B. Gluconund Manonsäure-, oder β-d-Pipecolin-d-Tartrat und β-l-Pipecolin-d-Tartrat.

Die ersten Versuche wurden gemeinschaftlich mit W. Herz ausgeführt[4]).

Als Versuchsobjekt wurde das pyroweinsaure Chinin gewählt, und zwar wurde zunächst nachgewiesen, dass man aus einer alkoholischen Lösung dieses Salzes dasselbe sowohl bei 0°, bei 18° und bei 30° krystallisiert erhalten kann, dass aber die daraus abgeschiedene Säure stets inaktiv war. Es blieb danach nur noch die Frage zu entscheiden, ob jenes Salz ein äquimolekulares Gemenge sei von d- und l-pyroweinsaurem Chinin, oder ob eine wirkliche Verbindung beider vorliege, im letzteren Fall war die Existenz eines partiellracemischen Körpers erwiesen.

Da es sich hier um die Verbindung zweier partiell racemischer Körper handelt, deren Eigenschaften also nicht gleich, sondern wenigstens im allgemeinen verschieden sein müssen, so spricht schon das Auftreten des Salzes bei 0°, 18° und 30° für die Existenz einer Ver-

---

[1]) Aehnliche Thatsachen waren übrigens auch schon früher von Bremer (Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 351) und von Pictet (das. **14**, 2648) aufgefunden worden, ohne dass man daraus irgend welche theoretische Schlussfolgerungen gezogen hätte.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3226.

[3]) Optisches Drehvermögen 2. Aufl. pag. 85.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 525 und 937.

bindung, denn da die Löslichkeit der beiden in Betracht kommenden Komponenten ungleich sein muss (wenigstens im allgemeinen), so ist es höchst unwahrscheinlich, dass bei verschiedenen Temperaturen ein äquimolekulares Gemisch der beiden Salze auskrystallisiert. Zur näheren Begründung dieser Ansicht wurde die Löslichkeit der drei Salze[1]): r-Pyroweinsäure-d-Tartrat, d-Pyroweinsäure-d-Tartrat und l-Pyroweinsäure-d-Tartrat in 99,8%igem Alkohol bei 18° bestimmt, was nur insofern schwierig oder sogar nicht ganz möglich ist, als die l-Pyroweinsäure nur schwierig und nicht ganz rein (nur 75%ig) zu erhalten ist.

Die Versuche ergaben, dass 100 Teile Alkohol bei 18° lösen:

3,2 Teile des r-pyroweinsauren Salzes
4,2 „ „ d-pyroweinsauren Salzes
15 „ „ l-pyroweinsauren Salzes.

Danach erschien die Ansicht von der partiell racemischen Natur des bei 18° auskrystallisierenden Salzes höchst wahrscheinlich und wurde noch gestützt durch die Beobachtung, dass aus etwa 70° heisser Lösung ein Salz erhalten wurde, dessen Säure eine deutliche aber schwache Rechtsdrehung zeigte. Die Umwandlungstemperatur muss also zwischen 30° und 70° liegen.

Zur genauen Festlegung derselben eignete sich der hier benutzte Körper nicht, weil reine l-Pyroweinsäure nicht dargestellt werden konnte. Es wurde daher nach einem anderen Fall gesucht, bei dem alle drei Modifikationen im reinen Zustande zu gewinnen waren. Ein solches Beispiel fand sich schliesslich im neutralen traubensauren Strychnin[2]). Hier konnten alle drei Salze dargestellt werden:

1. Neutrales traubensaures Strychnin
2. „ d-weinsaures „
3. „ l-weinsaures „

Die Darstellung des unter 1. genannten Salzes geschah durch Neutralisation von 1 Molekül Traubensäure mit 2 Molekülen Strychnin in der Hitze. Beim Erkalten schied sich ein in Nadeln krystallisierendes Salz aus, dessen Säure sich als vollständig inaktiv erwies und das vorläufig als traubensaures Strychnin bezeichnet werden soll, dessen einheitliche Natur aber noch zu beweisen ist.

Die Herstellung der Salze 2. und 3. bedürfen keiner weiteren Erörterung.

[1]) r-Pyroweinsäure bedeutet racemische Pyroweinsäure.
[2]) Ladenburg und Doctor, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1969; **32**, 50.

Die drei Salze zeigen verschiedenen Krystallwassergehalt, nämlich:

1. $6^1/_2$ Molekül Krystallwasser
2. 7 „ „
3. $3^1/_2$ „ „

Ferner fand sich die Löslichkeit der zwei letzten Salze, des Strychnin-d- und l-Tartrats ganz verschieden bei allen Bestimmungen, die zwischen 0° und 42° ausgeführt wurde, so dass es höchst unwahrscheinlich ja unmöglich erscheint, dass in diesem Temperaturintervall, und zwar bei verschiedenen Temperaturen ein äquimolekulares Gemenge der beiden Salze auskrystallisieren sollte. Ferner zeigte sich, dass ein äquimolekulares Gemisch von d- und l-Strychnintartrat den Schmelzpunkt 233° bis 236° besass, während das traubensaure Salz den Schmelzpunkt 222° zeigte. Wurde aber das Gemenge umkrystallisiert, so ging es in das letztere Salz über und zeigte dann den Schmelzpunkt 222°. Dies spricht entschieden für die Einheitlichkeit des traubensauren Salzes; zu demselben Schluss führt auch die Bestimmung der spezifischen Gewichte und eine sehr genaue Untersuchung des Drehungsvermögens der drei Salzlösungen. Entscheidend aber war die Bestimmung der Umwandlungstemperatur, die zunächst durch Löslichkeitsbestimmungen festzulegen versucht wurde.

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dass aus der Lösung des traubensauren Strychnins, wenn man diese bei 55° vor sich gehen liess, ein Salz mit einer aktiven Säure erhalten wurde, während bei 25° das schon erwähnte Salz mit inaktiver Säure gewonnen wurde. Die Umwandlungstemperatur musste also zwischen 25° und 55° liegen.

Bei der Umwandlungstemperatur muss aber die Löslichkeit des Racemats gleich werden mit der des Gemenges der beiden Tartrate, und es darf sich die Löslichkeit des Racemats nicht ändern, wenn demselben eins der Tartrate zugesetzt wird.

Nun wurden sowohl für das Racemat wie für das äquimolekulare Gemenge der beiden Tartrate Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, dann die Löslichkeitskurven gezogen und gefunden, dass diese sich bei etwa 30° schneiden. Deshalb wurden nun bei 30° die entscheidenden Löslichkeitsbestimmungen gemacht und so gefunden, dass bei 30° 100 Moleküle Wasser lösen:

Racemat	Tartratgemisch	Racemat + d-Salz	Racemat + l-Salz
2,575	2,576	2,573	2,574

Daraus durfte man schliessen, dass die Umwandlungstemperatur ganz nahe bei 30° liegen muss. Dies wurde durch die tensimetrische

Methode bestätigt. Dazu wurde das Bremer-Froweinsche Tensimeter benutzt (s. Fig. S. 457) und zwar wurde in die Kugel d das äquimolekulare Gemisch der beiden Tartrate gebracht, das vorher mit der genügenden Menge Wasser verrieben worden, in die Kugel c das Racemat, dem vorher durch gelindes Erwärmen etwas Wasser entzogen worden war (vergl. S. 457), da eine Umwandlung im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gehen sollte:

$$2(r.C_4H_6O_6 . 2C_{21}H_{22}N_2O_2,\ 6\tfrac{1}{2}H_2O) \rightleftarrows$$
$$dC_4H_6O_6 . 2C_{21}H_{22}N_2O_2,\ 7H_2O + 1C_4H_6O_6,$$
$$2C_{21}H_{22}N_2O_2,\ 3\tfrac{1}{2}H_2O + 2\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Das Differentialtensimeter wurde nun weiter wie oben S. 457 beschrieben behandelt und dann in einem Thermostaten sehr langsam erwärmt, wo dann bei 29,5° vollständige Gleichheit des Oelniveaus eintritt, so dass also diese Temperatur als Umwandlungstemperatur endgültig zu betrachten ist.

Durch diese Untersuchung ist die Existenz der partiellen Racemie über jeden Zweifel sicher gestellt.

Einige flüchtige Beobachtungen über partielle Racemie sind dann noch von Pope und Peachy[1]) über das weinsaure Tetrahydropapaverin und von Bach[2]) über das d-weinsaure Phenyl-α-Pipecolylalkin gemacht worden, auf die aber näher einzugehen nicht nötig ist; dagegen muss noch über eine Untersuchung von Ladenburg und Bobertag[3]) berichtet werden, weil dieselbe einerseits für eine zweite partiell racemische Verbindung eine Umwandlungstemperatur festlegt, und da andererseits als Versuchsobjekt das weinsaure β-Pipecolin gewählt wurde, wodurch die vor 10 Jahren für diesen Körper ausgesprochenen Vermutungen direkt erwiesen werden.

Hier handelt es sich zunächst um Gewinnung von reinem d-β- und l-β-Pipecolin. Das letztere konnte nach der vor 10 Jahren beschriebenen Methode durch Spaltung des r-Pipecolins mittels d-Weinsäure erhalten werden[4]); das d-β-Pipecolin wurde aus der aus den Mutterlaugen dieser Spaltung gewonnenen Base durch l-Weinsäure dargestellt. Und nun konnten die drei Salze untersucht werden:

β-r-Pipecolin d-Bitartrat
β-d-Pipecolin d-Bitartrat
β-l-Pipecolin d-Bitartrat.

[1]) Journ. chem. Soc. **73**, 902.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2237.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1649.
[4]) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges, **27**, 75.

Das erste dieser Salze wurde erhalten, als die Lösung des ungespaltenen β-Pipecolinbitartrats bei 50° zur Krystallisation gebracht wurde.

Schmelzpunkte, Krystallwassergehalte und spezifische Gewichte der drei Salze erwiesen sich als verschieden und sprachen für die einheitliche, also partiell racemische Natur des ersten dieser drei Salze. Dann wurde die Löslichkeit der beiden letzteren Salze bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und dabei zeigte sich diese durchaus verschieden und namentlich bei den besonders in Betracht kommenden Temperaturen 48° und 56°, war das d-β-Pipecolinbitartrat mehr als zweimal so löslich als das l-β-Pipecolinbitartrat, so dass es also nicht möglich ist, das bei 50° krystallisierende r-β-Pipecolinbitartrat als ein äquimolekulares Gemenge von den beiden anderen Salzen zu betrachten.

Schliesslich wurde auch hier durch das Differentialtensimeter die Umwandlungstemperatur festgestellt und zu 39° gefunden.

Anhang.

I. Flüssige Racemkörper.

Bis vor kurzer Zeit wurde die Existenz flüssiger Racemkörper geleugnet, und Landolt[1]) schreibt noch im Jahre 1898: „Wirkliche Racemkörper treten nur bei krystallisierten Substanzen auf. — Das Vorkommen flüssiger Racemverbindungen ist unwahrscheinlich und bis jetzt noch nicht erwiesen."

Damals waren übrigens schon eine Reihe von Abhandlungen erschienen, welche für die Existenz flüssiger Racemverbindungen eintraten[2]). Die meisten Chemiker aber, die sich mit dieser Frage beschäftigten, glaubten sie prinzipiell verneinen zu müssen[3]) und standen auf dem Standpunkt Landolts.

Von wesentlicher Bedeutung für die Frage wurde der Nachweis, dass Racemkörper im gelösten Zustand existieren, der ziemlich gleichzeitig von Roozeboom[4]) und von Ladenburg[5]) erbracht

[1]) Drehungsvermögen pag. 78.

[2]) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3065; **28**, 163 und 1991; **30**, 485. Küster, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1847.

[3]) Die Litteratur ist Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 864 Anmerkung zusammengestellt.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 537.

[5]) Ibid. **32**, 864. Die Abhandlung von Roozeboom ist etwas früher erschienen, allein sie enthält nur Theoretisches, während von Ladenburg gleichzeitig der experimentelle Beweis der Ansicht erbracht wurde.

wurde. Sonach erscheint jetzt ein prinzipieller Einwand gegen die Existenz flüssiger Racemkörper nicht mehr möglich, und es gewinnen dadurch alle positiven Gründe für das Eintreten einer racemischen Verbindung bei Flüssigkeiten an Bedeutung. Dazu gehört namentlich die Beobachtung der Wärmetönung, welche beim Vermischen von d- und l-Coniin beobachtet wurde[1]).

Wenn auch von den verschiedensten Seiten diese Beobachtung als kein Beweis für eine Verbindung angesehen wurde, so sind doch alle diese Einwände widerlegt worden, und man hat also guten Grund, das inaktive Coniin als Racemverbindung anzusprechen.

II. Pseudoracemie.

Kipping und Pope verstehen darunter[2]) einheitlich aussehende Krystalle, die durch Zusammenkrystallisieren von gleichen Mengen zweier enantiomorpher Körper entstehen, indem diese schichtenweise sich aufeinanderlagern.

---

[1]) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 164.

[2]) Journ. chem. Soc. 71, 993; vergl. auch Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 28, 494.

Von den Hydraten in wässeriger Lösung.

Von

Dr. Emil Baur,

Privatdozent a. d. technischen Hochschule zu München.

Mit 6 Abbildungen.

Unsere Vorstellungen von den Molekülgattungen, die in Lösungen anzunehmen sind, gründen sich auf die folgenden Erkenntnisse:

1. Die Gasgesetze sind auf die verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten ohne weiteres übertragbar (Raoult, van't Hoff).

2. Auf die verdünnten wässerigen Lösungen von Elektrolyten sind dieselben auch übertragbar, unter Berücksichtigung einer gewissen Verhältniszahl i, welche von der Verdünnung abhängt (van't Hoff, Arrhenius).

3. Bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen treten in der Elektrodenumgebung Verschiebungen der Konzentration auf, welche von der Wanderung bestimmter Bestandteile der Lösung unter dem Einfluss eines elektrischen Potentialgefälles herrühren (Hittorf).

4. Die gesättigten Lösungen zweier verschiedener Stoffe (z. B. zweier Hydrate) sind identisch bei der Temperatur, bei der die beiden festen Stoffe zusammen mit der Lösung verträglich sind (Ostwald, Gibbs).

Satz 1 hat dazu geführt, anzunehmen, dass die gelösten Stoffe in den Lösungen im allgemeinen einfache Molekulargrösse haben, ebenso wie im Gaszustand; insbesondere sind Polymerisationen in Lösung nicht sehr viel häufiger als in Gasen. Satz 2 führte zur Annahme elektrisch geladener, sei es elementarer oder zusammengesetzter Molekülgattungen, der Ionen. Satz 3 lehrte die jeweilige Zusammensetzung der letzteren kennen, namentlich das Vorkommen zusammengesetzter Ionen mit einem metallischen Bestandteil, der sogenannten „komplexen" Ionen. Satz 4 führte dazu, mit einem älteren Lehrsatze zu brechen, wonach das Gelöste in der Lösung in derselben molekularen Form und Ordnung vorhanden sein sollte, wie es im festen

Zustand vorliegt, dass also z. B. eine Lösung von Na_2SO_4 anhydrisches Salz, eine Lösung von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ dagegen Hydrat enthalten solle.

Ausserdem unterliegen die Lösungen den allgemeinen Gesetzen der chemischen Dynamik. Diese nötigen dazu, in jeder Lösung gleichzeitig alle nur möglichen Molekülarten anzunehmen, die mit den vorhandenen Bestandteilen aufgebaut werden können. Freilich können viele von diesen Molekülgattungen in verschwindend geringer Menge vorhanden sein.

Zu den denkbaren Molekülgattungen in wässerigen Lösungen gehören auch Verbindungen des Gelösten mit dem Lösungsmittel, dem Wasser. Dieselben treten gegenwärtig in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses. Eine grosse Reihe verschiedener Eigentümlichkeiten der wässerigen Lösungen weisen auf das Vorhandensein dieser Verbindungen hin; Verbindungen, welche unsere Vorstellungen von der Konstitution der Lösungen zu bereichern und zu erweitern berufen sind. Wir wollen daher zusammenstellen, was sich gegenwärtig über die Hydrate in Lösung aussagen lässt. —

Wie wir sehen werden, gibt es Lösungen, in denen Verbindungen elektrisch neutraler Moleküle mit Wasser vorkommen, und solche, in denen Verbindungen von Ionen mit Wasser bestehen. Die ersteren schliessen sich gelösten Doppelsalzmolekülen, die letzteren den komplexen Ionen an. Es sei deswegen zunächst erwähnt, was über die Konstitution der Doppelsalze und komplexen Salze in Lösung vorliegt.

Bekanntlich haben beide Klassen von Salzen das gemein, dass sie ihrer Zusammensetzung nach angesehen werden können als die Verbindung eines Salzes mit einem anderen Salz (oder auch mit einem Nichtelektrolyten, z. B. Ammoniak, Wasser etc.). Man kann daher im festen Zustand diesen Verbindungen nicht ansehen, ob sie zur einen oder anderen Gruppe gehören. Dagegen kann man sie leicht daran unterscheiden, dass man feststellt, ob in ihrer wässerigen Lösung nur die Ionen der Einzelsalze vorhanden sind, oder ob darin neue Ionen, eben die Komplexionen, auftreten[1]). Zur Entscheidung dieser Frage

[1]) Natürlich kann auch beides zugleich vorkommen. Dann haben wir ein Mittelding zwischen typischem Doppelsalz und typischem komplexen Salz. Zum Beispiel enthält eine Kainitlösung neben den Ionen K^+, Mg^{++}, SO_4^{--}, Cl^- wahrscheinlich auch noch komplexe Ionen $[MgSO_4Cl]^-$. Ebenso nimmt man neuerdings in einer Karnallitlösung neben den Ionen K, Mg^{++}, Cl^- noch komplexe Ionen $[KMgCl_3]^-$ an und in einer Glaseritlösung neben K^+, Na^+, SO_4^{--} noch $[K_3(SO_4)_2]^-$ (vergl. Abegg, diese Samml. Bd. VIII, S. 231). — Es gibt eben zwischen beiden Körperklassen Uebergänge. Doch ist dies kein Einwand gegen die Klassifikation.

stehen dem Chemiker eine Anzahl verschiedener Proben zur Verfügung, zunächst die Elektrolyse und die Leitfähigkeit, sodann die Methoden der chemischen Dynamik: Löslichkeitsbeeinflussung, Potentialmessung u. s. f. Wie die letzteren Methoden zur Untersuchung der Konstitution von Lösungen komplexer Salze angewendet werden können, mag z. B. aus der jüngst durchgeführten Untersuchung Sherrills[1]) über die Alkaliquecksilberhalogenide ersehen werden.

Während nun die Kenntnis von den komplexen Ionen in den Lösungen der komplexen Salze weit vorgeschritten und verbreitet ist, liegen über das Vorkommen von Doppelsalzen in Lösung verhältnismässig wenig Feststellungen vor. Doch können immerhin eine Anzahl von gemischten Salzlösungen genannt werden, in denen Doppelsalzmoleküle in leicht erkennbarer Quantität vorliegen.

Es findet z. B. Koppel[2]), dass die Löslichkeit von Natriumsulfat grösser wird auf Zusatz von Kupfersulfat, während nach dem Satze Nernsts von der Löslichkeitsbeeinflussung gleichioniger Salze eine Erniedrigung zu erwarten wäre. Nun gewinnt man aus der gemischten Lösung oberhalb 16,7° C. ein Doppelsalz der Zusammensetzung Na_2SO_4, $CuSO_4$, $2H_2O$. Die Vermehrung der Löslichkeit des Natriumsulfats wird also wohl so zu deuten sein, dass der erniedrigende Einfluss der Sulfationen des Kupfersulfates überkompensiert wird durch Bildung von Doppelsalzmolekülen in der Lösung, welche oberhalb 16,7° in solcher Anzahl existieren, dass die Lösung daran eher gesättigt wird, als an den Komponenten.

Aehnlich schliesst Harry C. Jones[3]) auf Doppelsalzmolekeln in Lösung durch Vergleich der Leitfähigkeit gelöster Doppelsalze mit der Leitfähigkeit der Summe der einzelnen Lösungen. Er fand bei den nachfolgenden Doppelsalzen die beigesetzten Unterschiede der Leitfähigkeit gegen die Summe der Leitfähigkeit der Komponenten (v bedeutet das Volumen, das ein Grammmolekül gelöst enthält).

$2KCl \cdot ZnCl_2$	Diff. 35,8 %	(v = 1)
$2KCl \cdot CdCl_2$	„ 26,4 „	(v = 2)
$2NaCl \cdot ZnCl_2$	„ 47,5 „	(v = 1,1)
$SrCl_2 \cdot CdCl_2$	„ 34,2 „	(v = 2,2)
$BaBr_2 \cdot CdBr_2$	„ 31,8 „	(v = 2,0)

Mit steigender Verdünnung nimmt diese Differenz, entsprechend dem zunehmenden Zerfall in Ionen, ab.

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **43**, 705.
[2]) Ebenda **42**, 1.
[3]) Am. Chem. Journ. **22**, 5; **25**, 349.

Im allgemeinen ist zu diesen Erklärungen nur noch zu bemerken, dass zwar die Annahme von Doppelsalzmolekülen ganz sachgemäss ist, aber doch nicht die einzig mögliche darstellt. Vielmehr könnte daneben bis zu einem gewissen Grade auch Bildung von komplexen Ionen eine Rolle spielen[1]). Das Gesagte möge indes genügen in Bezug auf gelöste Doppelsalzmoleküle.

Was die komplexen Ionen betrifft, so interessieren uns von diesen für unseren Zweck diejenigen, welche, wie die Ammoniakate, zu den Hydraten in naher Verwandtschaft stehen. Mit diesen wollen wir uns jetzt beschäftigen, weil sie den Weg ebnen, der zur Annahme von Hydrationen hinführt.

Obwohl die Ammoniakate, z. B. $AgCl, 2NH_3$, ebenso wie die Hydrate, schon auf geringfügige Beanspruchungen in Salz und Ammoniak zerfallen und man daher in diesen die näheren Bestandteile der Verbindung erblicken möchte, so zeigt sich doch, dass bei der Lösung der Zerfall ganz anders erfolgt, nämlich in komplexe Kationen und in Anionen, im Beispiel in $[Ag(NH_3)_2]^+$ und Cl^-. (Eine derartige Mehrdeutigkeit der näheren Bestandteile oder Tautomerie ist, nebenbei gesagt, unter den anorganischen Verbindungen nichts Auffallendes, vielmehr die Regel, z. B. zerfällt Ammoniumkarbonat beim Verdampfen in die Bestandteile $2NH_3$, H_2O, CO_2; beim Lösen aber in $2NH_4^+$, CO_3^{--}.)

Der Beweis, dass sich in der Lösung des Chlorsilberammoniaks komplexe Silberammoniakionen befinden und dass dieselben die Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$ besitzen, lässt sich, wie Bodländer und Fittig[2]) zeigten, durch Untersuchung der Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniaklösungen bei Gegenwart von Chloriden oder löslichen Silbersalzen, wie $AgNO_3$, erbringen. Denn nach den Grundsätzen der chemischen Dynamik muss man annehmen, dass die Komplexionen in der Lösung mit ihren Bestandteilen in einem Dissociationsgleichgewicht stehen, entsprechend dem Vorgang

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3,$$

und dass demgemäss der Ausdruck

$$\frac{C_{Ag^+} \times C_{(NH_3)}{}^2}{C_{Ag(NH_3)_2^+}}$$

konstant sein muss. Diese Beziehung lässt sich durch Variierung der Ammoniak- und Silberionkonzentration prüfen, und da sie sich erfüllt

[1]) Vergl. Anmerkung S. 467.

[2]) Zeitschr. physik. Chemie **39**, 597.

zeigte, bestätigte sie die Voraussetzungen, die zu ihrer Ableitung gedient hatten, nämlich das Vorhandensein von Ionen der Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$. Uebrigens führen zu demselben Ergebnis Messungen von Konzentrationsketten[1]). Es beträgt der Zahlenwert der Konstante nach Bodländers Rechnung $6{,}8 \times 10^{-8}$; d. h. eine Lösung, welche normal an Komplexionen und normal an Ammoniak ist, enthält nur $6{,}8 \times 10^{-8}$ Mol. Silberion im Liter.

Die Neigung, mit Ammoniak sich zu verbinden, findet sich bei der grossen Mehrzahl der Kationen und selbst bei Anionen. Nur ist nicht immer die Verwandtschaftskraft so gross wie die zwischen Silberion und Ammoniak. Vielmehr handelt es sich vielfach nur um recht geringe Affinitäten; dementsprechend sind die Ammoniakkomplexe der Mehrzahl der Ionen zum grösseren oder geringeren Teile dissociiert und stellt sich dementsprechend in den Lösungen ein von den jeweils vorhandenen wirksamen Massen abhängiges Gleichgewicht zwischen Ion, Ammoniak und Komplexion verschieden ein. Das Verfahren, um in beliebigen Salzlösungen das Vorhandensein von komplexen Ammoniakionen zu konstatieren, gründet sich auf die Forderung des Massenwirkungsgesetzes, wonach ein Verbrauch von Ammoniak zur Komplexbildung in der Salzlösung eine Steigerung der Löslichkeit des Ammoniaks gegenüber seiner Löslichkeit in Wasser mit sich bringt. Da die Vermehrung der Löslichkeit des Ammoniaks in der Salzlösung einer Verringerung seines Partialdrucks entspricht, so hat man in diesem ein unmittelbares Mass für die Grösse der Komplexbildung. Nach diesem Verfahren fand Gaus[2]), dass zwar die Alkalien kaum befähigt sind, mit NH_3 Komplexe zu bilden, wohl aber die alkalischen Erden; und zwar nimmt die Neigung zu in der Reihenfolge Ba, Sr, Ca, Mg, um für die edlen Metalle noch höhere Werte zu erreichen. In Erweiterung der Arbeit von Gaus stellten dann Abegg und Riesenfeld[3]) noch weitere Löslichkeitsversuche an, mit welchen sie darthaten, dass sogar gewisse Anionen mit Ammoniak Komplexe bilden. Als solche Komplexbildner erwiesen sich deutlich die Halogenionen und zwar vom Chlor zum Jod in steigendem Masse.

Gleich hier soll bemerkt werden, dass es auch gewisse Salzlösungen gibt, die die Löslichkeit des Ammoniaks nicht erhöhen, sondern erniedrigen. Darauf werden wir weiter unten zurückzukommen

---

[1]) Vergl. Bodländer, l. c. S. 607.
[2]) Zeitschr. anorg. Chemie **25**, 236.
[3]) Zeitschr. physik. Chemie **48**, 84.

haben. Da die beiden Wirkungen von den Ionen abhängen, so kann es vorkommen, dass sie sich bei einem und demselben Salze in entgegengesetztem Sinne zugleich bethätigen, wodurch verwickelte Verhältnisse entstehen, worauf hier nur hingewiesen sein soll. Ausserdem ist Vorsicht notwendig bei dem Schluss von einer Löslichkeitserhöhung auf Komplexbildung, weil jene bei manchen Salzen auch bloss auf eine Aenderung in den Eigenschaften des Lösungsmittels zu schieben ist. Glücklicherweise kann man sich hier vor Täuschungen dadurch schützen, dass man den Betrag der Beeinflussung und den Temperaturkoeffizienten derselben beachtet, ein Verfahren, das wir weiter unten in anderem Zusammenhange kennen lernen werden.

Aehnliche Komplexe wie mit Ammoniak bilden viele Elektrolyte auch mit Schwefeldioxyd, was man in entsprechender Weise durch das Studium der Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Salzlösungen feststellen konnte. Unter Mitberücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeitsbeeinflussung fand Fox[1]), dass von den untersuchten Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Cadmiumsalzen nur die Sulfate auf das Schwefeldioxyd chemisch indifferent sind, während die Halogenionen und auch das Nitration Komplexe mit Schwefeldioxyd in wechselndem Ausmasse bilden. Am bedeutendsten ist die Löslichkeitserhöhung bei Jodiden und Rhodaniden, bei welchen die chemische Einwirkung auch an der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen ist[2]). — Eine Bestätigung für die Existenz komplexer Schwefeldioxydanionen findet Fox darin, dass diese Lösungen den elektrischen Strom wegen der schwereren Beweglichkeit der komplexen Ionen schlechter leiten, als die entsprechenden Salzlösungen ohne Schwefeldioxyd. Interessant ist, dass, wie Walden[3]) fand, Komplexe zwischen SO_2 und Salzen wie KJ, KBr, KCNS auch auftreten, wenn dieselben in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelöst werden. Speziell schliesst Walden[4]) aus der Gestalt der Gefrierkurve in Lösungen des Salzes KJ, $4SO_2$ in flüssigem Schwefeldioxyd, dass in diesen undissociierte Moleküle KJ, $4SO_2$ enthalten sind neben den Ionen K^+ und $[J(SO_2)_4]^-$. — Dass feste Verbindungen zwischen Salzen und Schwefeldioxyd bekannt sind — ausser dem ebenerwähnten Salz von Walden KJ, $4SO_2$ kennt man noch

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **41**, 458.

[2]) Vergl. auch Walden und Centnerszwer, Zeitschr. physik. Chemie **42**, 432.

[3]) Zeitschr. anorg. Chemie **25**, 209.

[4]) Zeitschr. physik. Chemie **42**, 443.

solche vom Typus KJ, SO_2 (Pechard[1]) — dient dazu, die Analogie mit den Ammoniakaten und deren komplexen Ionen vollständig zu machen.

Die Neigung, welche die verschiedenen Ionen zur Bildung von komplexen Schwefeldioxyd- oder Ammoniakionen zeigen, richtet sich nach einer bestimmten Regel von sehr allgemeiner Natur. Sie ist von Abegg und Bodländer[2]) entdeckt worden und besagt, dass die Neigung zur Komplexbildung überhaupt bei einem Ion um so grösser ist, je geringer seine Elektroaffinität, nämlich die Kraft, mit der das Ion seine Ladung festhält. Als Mass dieser Kraft kann die elektrische Spannung angesehen werden, welche aufgewandt werden muss, um das Ion aus seiner Normallösung zur Abscheidung zu bringen. Die Skala der Elektroaffinitäten der elementaren Ionen ist also identisch mit der bekannten elektrischen Spannungsreihe der Elemente[3]). Die ausgesprochene wichtige Regel wird durch das gesamte Thatsachenmaterial über das Bestehen und die Beständigkeit komplexer Ionen bestätigt. Ihr entspricht z. B. der wohlbekannte Umstand, dass von den sehr starken Kationen aus der Gruppe der Alkalien komplexe Ionen kaum bekannt sind, während andererseits die sehr schwach elektroaffinen Ionen der Edelmetalle und der Metalloide der Stickstoff- und Sauerstoffgruppe nur in minimalen Konzentrationen in Lösung vorkommen, weil sie die grösste Neigung haben, mit neutralen Molekeln oder anderen Ionen zu komplexen Ionen zusammenzutreten. Wie man leicht sieht, stimmt die oben mitgeteilte Reihenfolge der Kationen in Bezug auf ihre Neigung zur Ammoniakkomplexbildung überein mit der Spannungsreihe der Metalle, und bis zu einem gewissen Grade steht auch die Tendenz, mit der die Anionen Schwefeldioxyd binden, im Verhältnis zu ihrer Elektroaffinität. Freilich stören hier individuelle Abweichungen die Regel, indem das sehr starke Nitration mit Schwefeldioxyd Komplexe bildet, das schwächere Sulfation dagegen nicht, während die Abegg-Bodländersche Regel das Gegenteil verlangen würde. —

---

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **35**, 110.

[2]) Zeitschr. anorg. Chemie **20**, 453.

[3]) Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse bezüglich der Spannungsreihe findet sich bei Wilsmore, Zeitschr. physik. Chemie **35**, 315 (1900). Der dortigen Zusammenstellung der Zersetzungsspannungen entnehmen wir die folgenden, uns hier besonders interessierenden, relativen Werte: K = 3,20; Na = 2,82; Ba = 2,82; Sr = 2,77; Ca = 2,56; Mg = 2,54; J = — 0,52; Br = — 0,993; Cl = — 1,417 Volt.

Nachdem wir nun also gesehen haben, dass in wässerigen Salzlösungen auf Einleiten von Ammoniak oder Schwefeldioxyd vielfach die Ionen Verbindungen mit diesen Gasen liefern, während andererseits von eben diesen Salzen im festen Zustande Verbindungen mit Ammoniak oder Schwefeldioxyd bekannt sind, die bezüglich ihrer Beständigkeit grosse Aehnlichkeit mit den Salzhydraten haben, lässt es sich vermuten, es möchten in der wässerigen Lösung der Salze auch hydratisierte Ionen bestehen[1]). Wir gehen nun daran, diese Vermutung, sowie die frühere von elektrisch neutralen Hydratmolekeln in Lösung zu erhärten.

Freilich können die Untersuchungsweisen, welche zur Konstatierung der Doppelsalze und der komplexen Ionen in Lösung dienten, hier nicht ohne weiteres Anwendung finden, und man müsste die Sache auf sich beruhen lassen, wenn nicht die ausgesprochene Vermutung eine mittelbare Bestätigung finden würde dadurch, dass mit ihrer Hilfe eine Anzahl merkwürdiger Eigentümlichkeiten der Lösungen gedeutet werden könnten.

So wie wir im vorangehenden zuerst die Doppelverbindungen in Lösung besprochen haben und danach komplexe Ionen, wollen wir im folgenden zuerst die Verbindungen neutraler gelöster Molekeln mit Wasser behandeln und darauf die komplexen Hydrationen.

Ueber die Existenz ersterer unterrichten uns Arbeiten von Hantzsch[2]) mit seinen Schülern, zu deren Besprechung wir nun kommen. Sie schliessen sich dem vorangehenden auch durch ihre Methode am nächsten an.

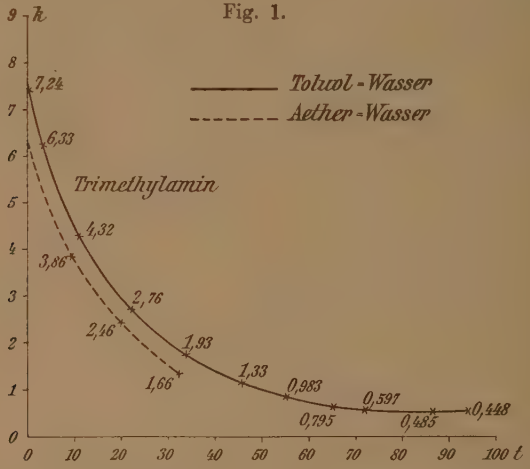
Bekanntlich kommt jedem Stoff, der sich in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln löst und in beiden den einfachen osmotischen Gesetzen gehorcht, ein konstantes Teilungsverhältnis zu, das von der Konzentration unabhängig ist und, soweit die Erfahrung reicht, auch von der Temperatur nur wenig beeinflusst wird. Bei Stoffen, bei denen ein derartiges Teilungsverhältnis fehlt, hat man Ursache anzunehmen, dass bei Aenderung der Konzentration oder Temperatur in der Lösung irgend welche chemische Vorgänge stattfinden, deren Natur in jedem Falle besonders festzustellen ist. Hantzsch vermochte nun wahrscheinlich zu machen, dass bei gewissen von ihm untersuchten Lösungen bestehende Verteilungsanomalien auf Hydrate in wässeriger Lösung zurückzuführen sind.

[1]) Vergl. die analoge Schlussweise von A. Werner, Zeitschr. anorg. Chemie **15**, 3.

[2]) Zeitschr. physik. Chemie **30**, 258; **38**, 705.

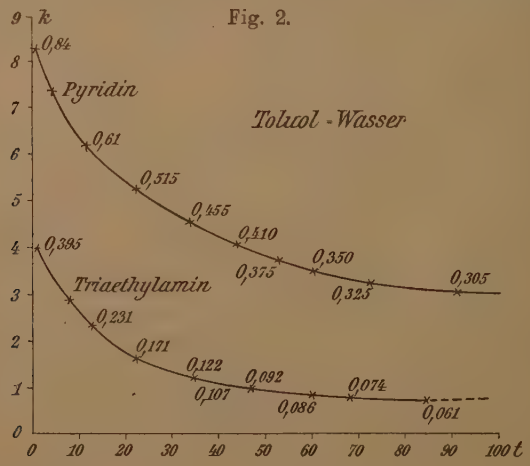
Eine solche Verteilungsanomalie fand Hantzsch zunächst bei Aminen, nämlich bei Trimethylamin, Triäthylamin, Pyridin, Collidin. Sie besteht darin, dass der Verteilungskoeffizient (k) eine geringe Ver-

Fig. 1.



änderlichkeit mit der Verdünnung und eine sehr starke mit der Temperatur zeigt, wenn diese Amine in Wasser gelöst und mit Toluol oder

Fig. 2.



Aether ausgeschüttelt werden. Diese starke und, wie aus den obenstehenden Fig. 1 und 2 ersichtlich, bei höherer Temperatur rasch abnehmende Veränderlichkeit der Verteilung zeigt uns entsprechende

Veränderungen der Löslichkeit der Amine in Wasser an und eine damit im Zusammenhang stehende bedeutende Aenderung der Lösungswärme. Dies sind Anzeichen für eine in der wässerigen Schicht bei Temperaturverschiebung stattfindende chemische Reaktion. In Polymerisation oder elektrolytischer Dissociation des in Wasser gelösten Amins kann die beobachtete Verteilungsanomalie, wie man anderweitig (durch Gefrierpunkt, Leitfähigkeit u. s. w.) nachweisen kann, nicht begründet sein; es bleibt also nur eine Reaktion des Lösungsmittels mit dem Amin übrig, die auf Hydratbildung hinausläuft. — Zwischen dem Amin, dem Wasser und dem Hydrat besteht dabei ein Gleichgewicht, das sich mit der Temperatur sehr rasch zu Gunsten des Zerfalles verschiebt. Dabei kann man die Hydrate der Amine in der Lösung wohl kaum als undissociierte, substituierte Ammoniumhydroxyde auffassen, sondern man muss sie als eigentliche Doppelverbindungen ansehen, wie man es mit den im festen Zustand bekannten Hydraten, z. B. dem Hydrazinhydrat $N_2H_4 . H_2O$, thut, weil zu erwarten wäre, dass Aminbasen von der Struktur des Tetramethylammoniumhydroxyds starke Elektrolyte wären.

Aehnliche Verteilungsanomalien entdeckte Hantzsch beim Brom und Jod. Es ergab die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des Broms zwischen Luft und Wasser bei verschiedenen Temperaturen eine ähnliche Kurve wie für die Amine, und es ist der Schluss auf Hydrate in Lösung noch plausibler, weil man ja vom Brom ein Hydrat $Br_2(H_2O)_{10}$ in fester Form kennt, und weil die Abwesenheit von Isomerien und von elektrolytischer Dissociation die Zahl anderweitiger Möglichkeiten von vornherein einschränkt.

Ein noch grösseres Interesse beanspruchen aber die Jodlösungen. Wie bekannt, gibt es braune und violette Lösungen des Jodes. Nun stellte es sich heraus, dass die Verteilung zwischen einer braunen und einer violetten Jodlösung sich mit steigender Temperatur so ändert, dass verhältnismässig mehr Jod in die violette Schicht, und mit steigender Verdünnung so, dass verhältnismässig mehr Jod in die braune Schicht übergeht. In Analogie mit dem vorhergehenden liegt es also nahe, die alte und viel bearbeitete Frage nach der Natur der Jodlösungen dahin zu deuten, dass in den braunen Jodlösungen das Jod zum Teil in Verbindung mit den bezüglichen Lösungsmitteln, bezw. Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin etc., vorliegt, während es in den violetten Lösungen, also in Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. „frei“ gelöst ist. Da die Hydrate, Glycerinate u. s. w. der braunen Lösungen mit steigender Temperatur mehr und mehr zerfallen, so hat man

danach zu erwarten, dass die Farbe der braunen Lösungen in der Hitze in Violett übergeht. In der That ist bekannt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur braune Lösung des Jodes in Fettsäureester bei etwa 80° C. violett wird.

Das allgemeine Ergebnis dieser Erörterungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass wir bestimmte und sichere Anhaltspunkte für die Existenz von Hydraten in Lösung gewonnen haben, die den seit lange erwiesenen polymeren Molekeln und den oben behandelten Doppelsalzmolekeln systematisch anzureihen sind. —

Wir kommen jetzt zu den komplexen Hydrationen. Nach allem, was wir über die Bildung komplexer Ionen wissen, würde es „im höchsten Grade wunderbar sein, wenn das Wasser nicht besonders häufig als Neutralteil komplexer Ionen, also in Gestalt von Hydrationen aufträte“ (Abegg und Bodländer[1]). Und wenn wir zunächst vermutungsweise die Existenz von festen Salzhydraten als einen Beleg für diejenige hydratisierter Ionen ansehen, so finden wir bei einem Ueberblick über die Salzhydrate, dass jedenfalls die Abegg-Bodländersche Regel erfüllt ist, wonach die Neigung der Ionen zur Komplexbildung um so grösser ist, je geringer ihre Elektroaffinität. Die Autoren drücken sich hierüber folgendermassen aus: „Während nämlich von den Kationen die starken Alkalien vorwiegend anhydrische Salze bilden, zeigen die schwächeren alkalischen Erden schon ein ausgeprägtes Bestreben zur Krystallwasserbindung, indem die überwiegende Mehrzahl ihrer Salze hydratisch ist; bei den noch schwächeren dreiwertigen Metallen, wie Aluminium, Ferri, Chromi etc., ist der Reichtum ihrer Salze an Krystallwasser bekannnt, und es ist bemerkenswert, dass auch häufig die Salze der höheren Wertigkeitsstufe eines Metalles mehr Krystallwasser enthalten, als die der niedrigeren (z. B. $FeCl_2$, $4H_2O$; $FeCl_3$, $6H_2O$). Analoges zeigt sich bei Betrachtung der Anionen. Auch hier disponieren die schwächeren in ihren Salzen mehr als die stärkeren zur Hydratbildung. So bildet das Natrium mit dem starken Anion NO_3^- kein Hydrat, mit dem weniger starken Cl^- ein wenigstens unterhalb $-10°$ beständiges mit $2H_2O$, mit Br^- und J^- Hydrate, die auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, und mit $SO_4^=$ ein bis $+33°$ beständiges Hydrat von $10H_2O$[2]).

Sieht man sich nun nach weiteren Beweisen für die Hydrationen um, so sind diejenigen Eigentümlichkeiten verdünnter Salzlösungen zu

[1]) l. c. S. 490.
[2]) Abegg und Bodländer, l. c.

erwähnen, welche sich auf die Abweichungen derselben von dem Verhalten idealer verdünnter Lösungen beziehen.

Hier haben wir in erster Linie die Verminderung der Löslichkeit durch Salze. Für ideale verdünnte Lösungen soll die Löslichkeit eines Stoffes in Wasser unabhängig davon sein, ob im Lösungsmittel schon ein anderer Stoff aufgelöst ist oder nicht. Es ist dies das Gesetz von Dalton, angewendet auf Lösungen. In Wirklichkeit ist dasselbe aber gar nicht erfüllt, wenn die eine Lösungskomponente ein Elektrolyt ist. Vielmehr bemerkt man eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit. Zwei Fälle sind dabei zu unterscheiden: Entweder tritt eine Erhöhung der Löslichkeit ein; dann liegt eine chemische Wirkung der Lösungskomponenten aufeinander vor, welche zu chemischer Bindung führt. So haben wir ja oben aus der Löslichkeitserhöhung auf das Bestehen von komplexen Ammoniakionen u. s. w. geschlossen. — Oder es tritt eine gegenseitige Erniedrigung der Löslichkeit ein. Mit diesem Fall haben wir uns jetzt zu beschäftigen. Es lässt das Studium dieser Erscheinung folgende Regelmässigkeiten erkennen.

Die Löslichkeitserniedrigung der verschiedensten indifferenten Stoffe — seien es Gase, Flüssigkeiten oder feste Körper — ist in ihrer Grössenordnung und in ihrer Reihenfolge für verschiedene Salze dieselbe, d. h. ein Salz, welches irgend einen dritten Stoff stark „aussalzt", thut dasselbe mit allen und umgekehrt; und wenn die Salze nach ihrer aussalzenden Wirkung auf einen dritten Stoff in eine Reihe geordnet werden, so ergibt sich dieselbe Reihe in Bezug auf jeden. Dies erkennt man deutlich aus der umstehenden, einer Arbeit von Rothmund [1]) entnommenen Tabelle, die teils nach dessen eigenen Versuchen, teils nach solchen von Setschenow, Gordon, Roth, Steiner und Euler zusammengestellt ist. Die Zahlen bedeuten die relative Löslichkeitsverminderung in der äquivalent normalen Salzlösung, also den Ausdruck $\frac{l_0 - l}{l_0}$, wo l_0 die Löslichkeit der betreffenden Stoffe in reinem Wasser und l diejenige in den äquivalent normalen Salzlösungen ist.

Durch die neueren, sich hier anschliessenden Versuche von Abegg, Riesenfeld und Fox über die Löslichkeitserniedrigung von Ammoniak und Schwefeldioxyd durch Salze der Alkalien liesse sich diese Tabelle (siehe S. 478) noch erweitern.

Ferner hat sich herausgestellt, dass bei den untersuchten Salzen der Alkalien und alkalischen Erden der Haupteinfluss den Anionen

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **33**, 401.

	Relative Löslichkeitserniedrigungen				
	Wasserstoff 15°	Stickstoffoxyd 15°	Kohlenoxyd 15,2°	Aethylacetat 28°	Phenylthiokarbamid 20°
$^1/_2 Na_2SO_4$	0,27	0,30	0,32	0,42	0,41
$^1/_2 Na_2CO_3$	0,29	—	—	—	0,38
$^1/_2 ZnSO_4$	0,23	—	0,30	0,39	—
$^1/_2 MgSO_4$	0,23	0,29	0,30	0,39	0,32
NaCl	0,21	0,24	0,21	0,34	—
$^1/_2 CaCl_2$	0,21	0,23	—	—	—
KCl	0,20	0,22	—	—	—
LiCl	0,16	0,21	0,17	—	—
$NaNO_3$	0,20	—	0,10	—	0,10
KNO_3	0,19	—	0,09	0,12	0,08
NH_4NO_3	—	—	0,03	—	0,07

zukommt. Den geringsten Einfluss haben die Nitrate, darauf folgen die Chloride und dann die Sulfate und Karbonate. Also gerade diejenigen Salze erniedrigen am meisten, denen im festen Zustand die grösste Neigung zur Hydratbildung zukommt. Ordnet man die Sulfate oder Nitrate der Alkalien nach der Grösse ihrer Beeinflussung, so findet man die Reihe Na, K, NH_4. Eben diese Reihenfolgen der Anionen und Kationen werden wir später in Bezug auf andere Eigenschaften der Salzlösungen wiederfinden.

Der Umstand, dass die Löslichkeitsbeeinflussung bei so verschiedenen Stoffen, wie sie die obige Tabelle umfasst, in gleicher Weise zum Vorschein kommt, zeigt bereits, dass es sich nicht um spezifische Wirkungen zwischen dem Salz und dem indifferenten Stoff handeln kann. Dies wird noch klarer, wenn man den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeitserniedrigung in Betracht zieht. Wie Rothmund[1]) fand, besteht ein solcher nämlich überhaupt nicht: Die relative Löslichkeitserniedrigung, d. h. der Quotient $\frac{l_0 - l}{l_0}$, ist von der Temperatur unabhängig. Wenn nun $\frac{l_0 - l}{l_0} = \text{konst.}$ ist, so ist auch:

$$\log \frac{l}{l_0} = \text{konst.}$$

[1]) l. c.

und weiter

$$\frac{d \log l}{dT} - \frac{d \log l_0}{dT} = 0.$$

Andererseits hat man:

$$\frac{d \log l}{dT} = \frac{q}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \log l_0}{dT} = \frac{q_0}{RT^2},$$

wobei q_0 die Lösungswärme des indifferenten Stoffes im Wasser, q die Lösungswärme in der Salzlösung bedeutet. Es folgt $q = q_0$. Das heisst: bei der Auflösung in Wasser wird ebensoviel Wärme absorbiert, wie bei der Auflösung in der Salzlösung. Wäre nun aber eine Reaktion zwischen der indifferenten Substanz und dem Salz eingetreten, so müsste sich dies durch eine Wärmetönung bemerklich machen. Daher muss wohl die Abweichung vom Daltonschen Gesetz in einer Wirkung der gelösten Stoffe auf das Wasser gesucht werden, so dass die wässerige Lösung des einen Stoffes einem zweiten gegenüber sozusagen ein anderes Lösungsmittel vorstellt als reines Wasser.

Nun fällt auf, dass die Grösse der Erniedrigung, die von verschiedenen Ionen hervorgebracht wird, gleichen Schritt hält mit ihrer Haftintensität und Komplexbildungsneigung. So wird es wahrscheinlich, dass die Erniedrigung der Löslichkeit von einer Bildung komplexer Hydrationen herrührt, wodurch ein Teil des verfügbaren Lösungsmittels durch chemische Bindung festgelegt wird. Der Vorgang der Auflösung wäre danach meist nicht so einfach, wie man ihn nach der Entdeckung der grundlegenden van't Hoffschen Lösungsgesetze anzunehmen geneigt war. Vielmehr ist die Auflösung meist mit chemischen Reaktionen verbunden, und es tritt, wenn mehrere Stoffe zugleich gelöst werden sollen, eine Art Konkurrenz um das Lösungsmittel ein.

Diese Konkurrenz erfordert offenbar, dass die Löslichkeitserniedrigung eine gegenseitige sei. Wenn ein Salz einen Nichtelektrolyten aussalzt, so muss auch umgekehrt dieser die Löslichkeit des Salzes erniedrigen. Dass dem wirklich so ist, konnte Rothmund[1]) sowohl thermodynamisch ableiten, als auch experimentell zeigen. Er findet, dass beide Effekte von der gleichen Grössenordnung und durch die Beziehung

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}$$

[1]) Rothmund und Wilsmore, Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung, Zeitschr. physik. Chemie **40**, 611.

verknüpft sind. Es bedeuten L_1 und L_2 die Löslichkeiten der beiden Stoffe für sich und l_1 und l_2 bei ihrer gleichzeitigen Lösung. Bemerkenswerterweise gelangt man zu derselben Formel für die Löslichkeitsbeeinflussung, die ja auf eine Abweichung von Daltons Absorptionsgesetz hinauskommt, wenn man dieser Abweichung durch Einführung eines exponentiellen Koeffizienten Rechnung trägt, wie von Nernst[1]) vorgeschlagen wurde. Während Daltons Gesetz in seiner einfachen Form durch den Ausdruck gegeben ist:

$$\pi_1 = A_1 c_1; \quad \pi_2 = A_2 c_2 \text{ u. s. w.}$$

(π ist der Dampfdruck eines gelösten Stoffes, c seine Konzentration in der Lösung und A ein Proportionalitätsfaktor), setzt Nernst bei gleichzeitiger Absorption zweier Molekülgattungen, wenn dieselben übrigens dem Boyleschen Gesetze gehorchen:

$$\pi_1 = A_1 c_1 e^{\alpha_{12} c_2},$$
$$\pi_2 = A_2 c_2 e^{\alpha_{12} c_1},$$

wobei α_{12} der Wechselwirkung der beiden gelösten Molekülgattungen Rechnung tragen soll. Wenn nun c_1 und c_2 die Löslichkeiten für sich vorstellen und c_1' und c_2' diejenigen in gemeinsamer Lösung, so hat man, da die π-Werte unveränderlich sind, solange die gelösten Stoffe auch als Bodenkörper vorhanden sind:

$$A_1 c_1 = A_1 c_1' e^{\alpha_{12} c_2},$$
$$A_2 c_2 = A_2 c_2' e^{\alpha_{12} c_1},$$

oder

$$\frac{1}{c_2} \ln \frac{c_1}{c_1'} = \frac{1}{c_1} \ln \frac{c_2}{c_2'} = \alpha_{12},$$

das ist die Formel Rothmunds. Man sieht daraus: Wenn wir das Nichtzutreffen des Daltonschen Gesetzes durch Hydratisierung der Lösungsbestandteile erklären, so geben wir damit eine Explikation der Nernstschen Koeffizienten α_{12}. Dem ganz entsprechend war seinerzeit die Annahme von Ionen eine Explikation des van't Hoffschen Koeffizienten i, wie denn überhaupt das ganze Gebäude von verschiedenen Molekülarten, aus denen wir uns die Lösungen aufgebaut denken, nichts anderes ist als die Explikation der verschiedenen empirischen Gesetze, die an den Lösungen thatsächlich aufgefunden werden. —

Die zweite Erscheinung, aus der man auf die Hydratation schliessen kann, besteht in der Abweichung des Verhaltens verdünnter

[1]) Zeitschr. physik. Chemie 38, 487.

Salzlösungen von dem Verhalten, wie es auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu erwarten wäre, wenn in der Lösung bei Konzentrationsänderungen nur eine Verschiebung des Ionengleichgewichtes nach der Formel

$$MX \rightleftarrows X^- + M^+$$

stattfände. Bekanntlich nimmt der Dissociationsgrad mit zunehmender Verdünnung bei starken Elektrolyten keineswegs so zu, wie das Massenwirkungsgesetz verlangt. Diese Abweichung ergibt sich nicht nur, wenn man den Dissociationsgrad aus der Leitfähigkeit bestimmt, sondern auch dann, wenn man nach osmotischen Methoden verfährt, also die Dampfspannungserniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung von Salzlösungen verfolgt. Von den Leitfähigkeiten wollen wir hier ganz absehen; einesteils kommen die Versuchsfehler in der Berechnung der Massenwirkungskonstante stark dissociierter Elektrolyte sehr bedeutend zur Geltung, und ausserdem kann man Zweifel hegen dagegen, ob der aus der Leitfähigkeit sich ergebende Dissociationsgrad auch die wirklich vorhandene Molekülzahl immer ungefälscht angibt.

Die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional dem Verhältnis der Zahl n gelöster Moleküle zur Zahl N der Moleküle des Lösungsmittels: $\frac{n}{N}$. Rechnet man n aus dem Formelgewicht, so bekommt man bei Elektrolyten eine kleinere Konzentration, als in Wirklichkeit vorliegt. Der Fehler ist um so grösser, je verdünnter die Lösung ist. Um trotzdem die Formel für die Gefriertemperatur

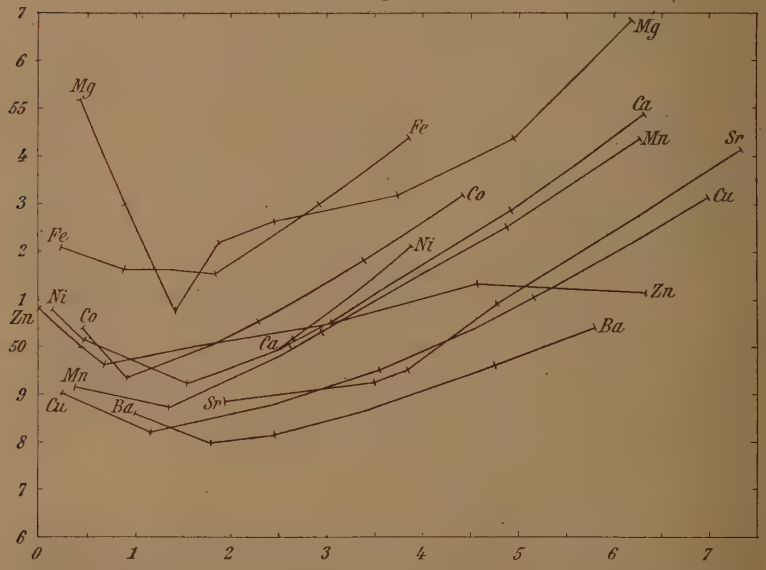
$$t = E \frac{m}{M},$$

wo t die Gefriertemperatur, m die Gramme gelöster Substanz pro 100 g Lösungsmittel, M das Formelgewicht und E die „molekulare Gefrierdepression", beim Wasser normalerweise die Zahl 18,3, bedeutet, — um diese Formel trotzdem zu erfüllen, muss bei Elektrolyten E mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr anwachsen. Verbindet sich der gelöste Stoff andererseits mit dem Lösungsmittel, so wird zwar dadurch die Zahl der gelösten Moleküle n nicht vergrössert, aber die Zahl der Moleküle N wird verringert, so dass wieder das thatsächliche Verhältnis $\frac{n}{N}$, d. h. die thatsächliche Konzentration grösser ist, als sie sich aus der angewandten Menge Lösungsmittel und dem Formelgewicht der gelösten Substanz berechnet. Diesmal ist aber der Fehler

bei sehr verdünnten Lösungen unmerklich, und er wird um so grösser, je konzentrierter die Lösungen werden. Es wird also in diesem Fall die molekulare Depression E zusammen mit der Konzentration wachsen.

Tritt nun bei einem Salz beides nebeneinander auf: Dissociation und Hydratation, so werden sich die beiden Einflüsse übereinander lagern, und dann wird die molekulare Depression bei sehr verdünnten und sehr konzentrierten Lösungen gross sein und dazwischen zu einem Minimum herabsinken. Dies ist aber gerade das, was man beim Gefrieren verschieden konzentrierter Salzlösungen vorfindet. Und am

Fig. 3.



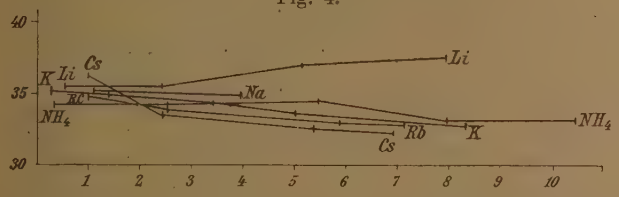
meisten verdient dabei bemerkt zu werden, dass die Grösse der Abweichung von dem Verhalten eines Idealelektrolyten für verschiedene Ionen ungefähr dieselbe Reihenfolge ergibt, wie die Löslichkeitsverminderung und die Neigung zur Komplexbildung.

Gehen wir jetzt spezieller auf die Thatsachen ein, so ist zu berichten, dass nach Gefrierpunktsbestimmungen der Dissociationsgrad der Salze im allgemeinen bei steigender Konzentration langsamer abnimmt, als nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist, und sogar bei weiterer Konzentration bei vielen Salzen scheinbar wieder zunimmt. Dementsprechend findet man zwischen 0,1 bis 0,5 normaler Konzentration ein Minimum der molekularen Depression. Die obenstehende

Fig. 3, einer Arbeit von Biltz[1]) entnommen, veranschaulicht dies Verhalten bei Chloriden zweiwertiger Kationen, wobei im Diagramm gegen die Konzentrationen die molekulare Depression (die Zahl E der obigen Formel) in ein Koordinatennetz eingetragen wurde.

Ein ähnliches scheinbares Minimum der Dissociation findet man durch Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung der betreffenden Salzlösungen, wie kürzlich Smits[2]) bestätigt hat. — Die Entdeckung dieses scheinbaren Widerspruchs gegen die elektrolytische Dissociationstheorie ist indessen nicht neu. Arrhenius[3]) wies schon früh auf gewisse auffällige Anomalien der Gefrierpunkte von Salzen hin, und von einigen amerikanischen Experimentatoren war in den letzten Jahren das fragliche Minimum bei vielen Salzen der Erdalkalien (Magnesiumchlorid etc.) beobachtet worden[4]). In der schon erwähnten Arbeit von Biltz hat dieser Andeutungen davon auch bei den Alkalichloriden gefunden, wovon die Fig. 4, die ebenso gezeichnet ist wie die vorher-

Fig. 4.



gehende, eine Anschauung verschafft. Hinzugefügt sei noch, dass die Bestimmung der Siedeerhöhung die entsprechenden Anomalien, jedoch in etwas schwächerem Masse, ebenfalls erkennen lässt, und dass damit auch die Dampfdrucke von Salzlösungen bei 100°, wie sie von Tammann[5]) bestimmt wurden, übereinstimmen.

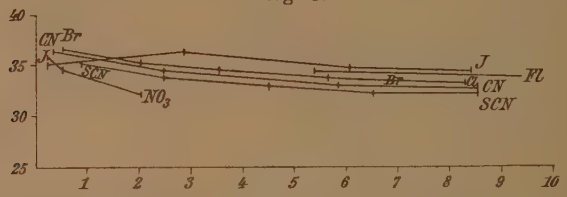
Betrachtet man die Kurventafeln näher, so zeigt sich, dass in der Gruppe der Alkalien die Grösse der Abweichung vom Verhalten des idealen binären Elektrolyts ansteigt in der Reihenfolge Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li. Und bei den zweiwertigen Kationen steigt sie an in der Reihenfolge Ba, Sr, Cu, Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Mg, Fe, wenn man Lösungen von 0,4 normaler Konzentration betrachtet. (Die Kurve

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **40**, 185.
[2]) Zeitschr. physik. Chemie **39**, 385.
[3]) Zeitschr. physik. Chemie **2**, 491.
[4]) Jones und Chambers, Am. Chem. Journ. **23**, 89; Chambers und Frazer, ebenda **23**, 512.
[5]) Mém. Acad. Pétersb. **7**, 35 (1887).

des Zinkchlorides zeigt über 0,5 normal einen abweichenden Verlauf. Wahrscheinlich kommt hier als weitere Komplikation die Bildung polymerer Zinkchloridmoleküle hinzu, wie sie sich auch nachweisen lässt beim Quecksilberchlorid und Aluminiumbromid.)

Um auch in den Einfluss der Anionen auf den Betrag der Gefrierpunktsanomalie eine Einsicht zu bekommen, untersuchte Biltz

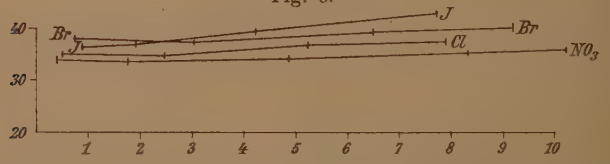
Fig. 5.



verschiedene Salze des Kaliums und Lithiums und fand, wie die Fig. 5 und 6 zeigen, dass die Anomalie zunimmt in der Reihenfolge NO_3, SCN, CN, Cl, Br, J.

Die Kurve für Kaliumnitrat, die nach Messungen von Loomis

Fig. 6.



gezeichnet ist, verläuft ungefähr so, wie es für den idealen binären Elektrolyten zu verlangen wäre.

Ueberblickt man die gewonnenen Ergebnisse, so erkennt man leicht, dass die Reihenfolge der Anionen und Kationen bezüglich der Grösse der Abweichung vom Verhalten der idealen Elektrolyten sichtlich zusammenfällt mit der Grösse der Löslichkeitserniedrigung [1]) und der Haftintensität. Man sieht sich daher zu dem Schlusse gedrängt, dass die Gefrierpunktsanomalie mit jenen Eigenschaften in ursächlichem Zusammenhang stehe und dass sie zurückzuführen sei auf die Bildung hydratisierter Ionen.

Diese Vermutung erhält noch eine Stütze auf ganz unabhängigem Wege. Es zeigt sich, dass die molekulare Lösungswärme der Salze

[1]) Ueber einige Ausnahmen siehe Biltz, Zeitschr. physik. Chemie **43**, 41.

um so grösser ist, je mehr ihr Verhalten von dem eines idealen Elektrolyten abweicht.

Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen, erhält man dabei wieder dieselbe Ordnung der Ionen wie früher.

Lösungswärme von Nitraten und Chloriden (in joule):

	NO_3	Cl
K	— 36	— 13
NH_4	— 26	— 17
Na	— 21	— 5
Li	+ 1	+ 35
Ba		+ 9
Sr		+ 46
Ca		+ 73
Mg		+ 150

Diese Regelmässigkeit schmiegt sich offenbar der entwickelten Vorstellung leicht an. Wir haben uns zu denken, dass die Lösungswärme aus drei Teilen besteht, der Lösungswärme des Salzes im engeren Sinne, seiner Dissociationswärme und der Hydratationswärme, welch letztere jedenfalls positiv ist.

Aus dem positiven Vorzeichen der Hydratationswärme folgt nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes, dass die Verbindungen der Ionen mit dem Wasser mit steigender Temperatur zunehmend zerfallen. Die Salzlösungen müssen also bei der Siedetemperatur weniger hydratisiert sein als bei der Gefriertemperatur. In der That findet Biltz, wie weiter oben schon mitgeteilt, dass, nach der Siedeerhöhung beurteilt, die Elektrolyte sich merklich normaler verhalten als nach der Gefriermethode. Auch steht damit der Umstand im Zusammenhange, dass bei steigender Temperatur stets wasserärmere Salzhydrate aus den gesättigten Lösungen auskrystallisieren.

Als das allgemeine Verhalten dieser Hydrate in Lösung betreffend, ist noch daran zu erinnern, dass nach der Forderung des Massenwirkungsgesetzes die Hydratation natürlich mit steigender Verdünnung, d. h. mit steigender aktiver Masse des Wassers, zunehmen muss. Und zwar ist, da in der Reaktionsgleichung

$$M^+ + n\,H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)n]^+$$

n als eine verhältnismässig grosse Zahl zu betrachten ist, die Zunahme der Hydratation mit der Verdünnung eine sehr rasche und bedeutende. Ferner darf man in genügend verdünnter Lösung die aktive Masse

des Wassers in erster Annäherung konstant setzen, und daraus folgt sodann, wie Nernst[1]) schon früher ableitete, dass der hydratisierte Bruchteil der gelösten Moleküle von weiterer Verdünnung unabhängig wird.

Wenn nun die Abweichungen vom idealen Verhalten eines Elektrolyten von der Hydratation der Ionen herrühren sollen, so muss man die Probe auf diese Hypothese dadurch machen können, dass man dasjenige Salz heraussucht, bei dem, den entwickelten Vorstellungen gemäss, die Hydratation am geringsten, wenn nicht Null ist, und zusieht, ob für dessen Dissociationsverhältnisse das Massenwirkungsgesetz, hier also speziell das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte, zutrifft. Diese Probe hat Biltz unternommen, und sie ist ganz im Sinne der Theorie ausgefallen. Die normalsten Ionen sind Cs^+ und NO_3^-. Biltz bestimmte daher die Dissociationsgrade α verschieden konzentrierter Cäsiumnitratlösungen aus deren Gefrierpunkten und berechnete daraus den Ausdruck $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$, der konstant sein soll. Hierbei ergab sich wirklich eine treffliche Konstanz dieses Ausdrucks, wie sie bis jetzt bei keinem anderen binären Salze hat erreicht werden können[2]).

Eine weitere Probe auf die Zulässigkeit der Annahme der Hydratation der Salze in Lösung besteht darin, dass man nachrechnet, ob die Zahl der Wassermoleküle, die man vom gelösten Salz als gebunden annehmen muss, um die nach osmotischen Methoden gefundenen scheinbaren Abweichungen der Salze vom Massenwirkungsgesetz zu befriedigen, als eine nach sonstigen Begriffen plausible erscheint. Ueber den Ausfall dieser Prüfung drückt sich Biltz[3]) folgendermassen aus:

„Wenn man die in erster Annäherung acceptable Annahme macht, dass die Dissociation anderer Alkalimetallsalze von der des Cäsiumnitrats nicht sehr wesentlich verschieden ist, so kann man mit Hilfe der für dieses Salz gefundenen Konstanten den Dissociationsgrad für beliebige Konzentrationen anderer Alkalimetallsalze berechnen und daraus mit Hilfe der durch das Experiment gegebenen Werte aus der Gefrierpunktsformel die aktive Masse des Wassers ermitteln. Subtrahiert man diese von der angewendeten, so erhält man die gebundene Menge Wasser. Wenn man diese Rechnung für Kaliumchlorid, Natrium-

[1]) Lehrb. d. theoret. Chemie 3. Aufl. S. 430.

[2]) Die Zahlen finden sich wiedergegeben bei Abegg, Die elektrolytische Dissociation, Sammlung Ahrens', Bd. VIII, S. 232.

[3]) Zeitschr. physik. Chemie **40**, 220.

chlorid und Lithiumjodid ausführt, so ergeben sich keineswegs überraschend hohe Zahlen. Die Werte für Kaliumchlorid liegen bei den Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 normal bei 26 bis 15, für Natriumchlorid bei 25 bis 19 und für Lithiumjodid bei etwa 40 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Salz. Ich möchte hierbei ausdrücklich betonen, dass nicht etwa auf die Existenz eines Hydrats von einer entsprechenden Formel zu schliessen ist; es handelt sich hier nur um eine Ueberschlagsrechnung, die die ausgesprochene Hypothese veranschaulichen soll und eine ungefähre Vorstellung von der in Frage kommenden Grösse gewährt. Bemerkenswert ist jedenfalls, dass die berechneten Werte dem Massenwirkungsgesetz entsprechend (bei zunehmender Konzentration) kleiner werden. Auch vom Standpunkt des „chemischen Gefühles" hat es nichts Unwahrscheinliches, dass in ziemlich verdünnten Lösungen — also bei Anwesenheit von sehr viel Wasser — bei 0° auf ein, bezw., wenn man die elektrolytische Dissociation in Betracht zieht, zwei Massenteile eine derartige Zahl von Wassermolekülen verteilt ist, wenn man erwägt, dass sich aus höchst konzentrierten Lösungen — also bei Anwesenheit von relativ wenig Wasser — bei tiefer Temperatur in fester Form Hydrate mit sehr hohem Wassergehalt — ich erinnere nur an NaCl, $10H_2O$ — abscheiden." —

Anhangsweise seien noch einige Versuche erwähnt, welche gestatten, aus Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse auf die Hydratation gelöster Salze zu schliessen. Fügt man zu der Lösung eines Elektrolyten einen Nichtelektrolyten, so muss nach dem Stromdurchgang eine Konzentrationsänderung des letzteren in der Nähe der Elektroden zu beobachten sein, wenn die Ionen gebundenes Wasser mit sich führen. Auf eine Anregung von Nernst haben Garrard und Oppermann[1]) darauf zielende Elektrolysen starker Säuren, denen als indifferenter Stoff Borsäure zugesetzt war, vorgenommen, und zwar mit positivem Erfolg. Unter der Annahme, dass das Wasserstoffion nicht hydratisiert ist, finden sie, dass $SO_4^=$, Cl^-, Br^-, NO_3^- bezw. durchschnittlich 9, 5, 4 und 2,5 Moleküle Wasser mit sich führen. Diese Zahlen dürfen zwar nur als vorläufige gelten, da die Fehler der Methode sehr bedeutend sind, jedoch bestätigen sie wenigstens qualitativ die auf den vorstehend beschrittenen Wegen gefundenen Beziehungen.

Schliesslich gibt auch die Betrachtung der Wanderungsgeschwindigkeit gewisser Ionen Anlass zur Annahme ihrer Hydratation. Zum

[1]) Göttinger Nachr. **1900**, S. 86.

Beispiel fällt auf, dass die Ionen Cl^-, Br^-, J^- gleich schnell wandern, während andererseits bekannt ist, dass die Wanderungsgeschwindigkeit im allgemeinen mit zunehmender Masse derselben abnimmt. Sind aber die Halogenionen hydratisiert, so kommt im Komplex deren eigene Masse nicht mehr zur ausschlaggebenden Geltung, und das Auffallende der Erscheinung ist behoben. Aehnlich sollte man erwarten, dass Li^+ rascher als Na^+, und dies rascher als K^+ wandert, während das Umgekehrte der Fall ist. Auch diese Eigentümlichkeit klärt sich auf, nachdem wir im vorangehenden Gründe gefunden haben, wonach vom Kalium über das Natrium zum Lithium eine zunehmende Hydratation ihrer Ionen besteht.

Wenn wir nun noch daran erinnern, dass in den komplexen Chrom-, Kobalt-, Platinammoniakionen Ammoniak durch Wasser ersetzt werden kann, wie die Zusammensetzung, die Bildungsweise und das Verhalten der entsprechenden Salze zeigt, und daher von „rein chemischer" Seite her das Bestehen hydratisierter Ionen für die genannten Metalle ganz sichergestellt ist, so haben wir alles Wesentliche, was zur Zeit über diese Klasse von Verbindungen bekannt ist, durchgesprochen.